前　　言

在中国地质大学（北京）“211 工程”与中国地质大学（北京）研究生院资助下，编著者经过艰苦的努力，终于完成了本书的写作并交出版社出版。首先我们要感谢余钦范教授，学科群邓晋福教授、罗照华教授及研究生院岑况教授对编著者自始至终的关心与指导；同时感谢国家自然科学基金委员会（基金资助号 49773183、40173007、40234052）、教育部高校青年骨干教师计划、教育部重点科研项目（重点 03032）的资助使编著者在编写本书时，有许多新的认识与结论融入到其中。

同位素地质年代学与地球化学经历了近一个世纪的发展，取得了许多重大的发现，同时创立了许多重要的理论，尤其是近年来高精尖仪器（如灵敏高分辨离子探针、多接收杯等离子体质谱、色质联用单分子质谱）引入到地球科学的研究中，可以毫不夸张地说，每天都有新的发现。由于编著者才疏学浅，许多新的发现与理论不能全部汇集到本书中，在此，对读者表示歉意，并期待着读者提出宝贵意见，以便作者更正其中的谬误。

作者在长期的教学、科研过程中，深感目前国内出版的有关同位素年代与地球化学的参考书有的过于专，有的过于简，还有的资料太陈旧。1995 年加拿大学者 Alan Dickin 出版了“Radiogenic Isotope Geology”，书中主要汇集了年代学方面的主要理论与实际应用问题，该书可以说是当前国际同位素年代学研究者的主要参考书。但令人遗憾的是该书没有涉及到稳定同位素地球化学。为此，我们便尝试将该书的主体与稳定同位素地球化学相结合，编著一本包含同位素年代学与稳定同位素地球化学的研究生教学参考书。在编译与收集资料的过程中才感到这项任务非常繁重，一是由于科研与教学工作要持续不断地进行，编写工作就不得不时断时续；二是由于编译者的水平有限，对许多新理论缺乏深入的了解，资料的收集就非常缓慢。但是，教学过程中学生们的支持与信赖给了我们动力，他们迫切希望我们尽早将讲稿整理后出版。因此，我们克服了重重困难，使此书最终能与读者见面。

在编译过程中，我们对原书中的一些错误进行了订正，补充了我国一些新的研究成果。愿本书的出版起到抛砖引玉的作用，使我国的同位素地质年代学与地球化学的研究在国际上取得一席之地，由地质大国转变为地质强国。愿我们年轻一代的地球科学家在国际地球科学的论坛上创造出新的理论，被国际同行引用，扩大我国地球科学研究的国际影响。

目　录

前　言

第一篇　同位素地质年代学

第二篇　同位素地球化学示踪

第一篇　同位素地质年代学

第一章　序　　论

我们居住的地球是什么时候形成的？我们所见到的矿物、岩石及我们祖先遗留下的物品是什么时候形成的？不同的矿物、岩石、矿床是怎么形成的？解决这些问题就是人类认识自然的过程。关于地球的年龄，在地质学成为独立的研究领域前，在 18 世纪中叶之前不过是神学的一类问题。1650 年大主教乌斯赫（Ussher）宣布：世界是在公元前 4004 年创造出来的。大约在 1750 年以前，公认的观点是：所有的沉积岩都是在诺亚及其部族遇到的大洪水期间沉积的，并且，地球的所有表面形态都是由断断续续的突变事件造成的。

地质学作为独立学科后，首先苏格兰的詹姆斯·赫顿（James Hutton）强调了造成地球表面形态的缓慢而连续作用过程的重要性，并在 1785 年提出了均变论的概念。其主要观点是：现在所发生的地质过程造成了地球过去的历史，而且在将来还会继续下去。他认为："……既没有开始的痕迹，也没有终止的征兆"。

1830 年，查理·莱伊尔（ Charles Lyell）出版了他的《地质学原理》第一卷，肯定了均变原理。到了 19 世纪中叶，地质学家有把握地相信：地球确实是很古老的，野外填图填到的巨厚沉积岩，其沉积作用实际上要非常长的时间。

然而在 19 世纪后半叶，地质学家对地球年龄的估计受到威廉·汤姆逊（William Thomson）的意外攻击。他是当时英国最杰出的物理学家。在 1862～1899 年间，他根据太阳发光度、地球的冷却史和月亮潮汐对地球自转速度的影响，最初认为地球的年龄不可能大于 1 亿年。在他以后的文章中，地球的年龄进一步被减小。1897 年，汤姆逊把地球的年龄缩小至 20～40 Ma 之间。这样导致一些人徒劳地去加快过去的地质作用，以便将地球历史缩短到汤姆逊所允许的年龄内。

1896 年，法国物理学家亨利·贝克勒尔（Henri Becquerel）公布了放射性的发现。仅仅几年之后，人们就认识到放射性元素的衰变是一个放热过程。岩石的天然放射性产生热量，使地球不只是像汤姆逊所假定的是冷却的物体。于是地质学历史上的一段困难时期宣告结束。

以后的地质学家们，则根据各种动植物的进化来估计地质体所经历的时间，即古生物学方法。这种方法虽然只能给出相对的时间，但它为地壳演化史建立了一个相对时标。人们可根据这种时标，再结合地层的厚度、相变及沉积间断的研究，建立地史学和地史年表，从而将地球发展史由老到新分成古生代、中生代、新生代等。进一步结合岩层物质成分、岩石的剩余磁性、构造运动旋回、岩浆岩、岩脉出现的先后顺序、变质程度及其他后期地质作用对早期地质体的改造关系等来划分地质作用阶段。所有这些方法至今仍有实际

意义。但这些方法只能提供某地质事件的先后顺序，不能给出确定的时间值及延续的时间。此外，对不含化石的约占地球历史85%以上的前寒武纪更是无法确定其时间顺序。

20世纪初，放射性元素的发现以及居里、卢瑟福、索迪、汤姆逊、拉姆齐等人随后的工作，对地质学产生了深远的影响。1900年，索迪与卢瑟福一起从事钍的化合物研究，使得他们把放射性衰变与增长的理论系统化。他们指出：放射性元素的原子自发衰变形成另外元素的原子。这种衰变伴随着放出α粒子和β粒子，并且放出粒子的强度与放射性原子的数量成比例。其衰变速率为：$-dN/dt=\lambda N$（λ为衰变常数，代表单位时间内一个原子可能衰变的几率，N为现有的放射性原子的数目）。1903年，居里和拉博尔德证明放射性衰变是一个放热过程，这为地质学家测量岩石的放射性及计算热产率开拓了一条新的思路。1906年，斯特拉特（R.J.Strutt）根据岩石中镭的含量首先做了这种计算。1907年，乔利（J.J.Joly）认识到由于放射性矿物的存在，使岩石中产生多色晕圈。放射性不仅引起岩石中产生热，而且也提供了测量岩石与矿物年龄的精确方法。1905年，卢瑟福在耶鲁大学讲学期间提出：铀矿物的年龄可以用它们中累积的氦的数量来测定。并且用这种方法实际测定了几个铀矿物的年龄，得到大约为5亿年。从而证明汤姆逊对地球年龄的估计是错误的。1904年，美国化学家博尔德伍德（B. B. Boltwood）得到大多数的铀矿物中U/Ra比值是个常数。1905年，他又根据希勒布兰德（Hillebrandt）在1890年和1891年完成的沥青铀矿的精确化学分析，推测铅是铀衰变的稳定最终产物；1907年，博尔德伍德发表了根据U/Pb比值作出的三个沥青铀矿样品的年龄测定，得到的年龄范围从4.10亿到5.35亿年（此结果与现代相同地点取得的类似样品所做的年龄测定相吻合）。博尔德伍德的年龄测定是在同位素被发现以前做的，那时还不知道铅也是由钍衰变产生的，并且不知道精确的铀衰变常数。

1913年，霍姆斯出版了他的著作——《地球的年龄》。该书明晰地评论了这门技术当时的状况，并根据堆积的沉积岩的厚度和含铀矿物中氦和铅的形成提出了第一个地质年代表。但当时的地质学家依然沿用汤姆逊的观点，抱怨根据放射性进行的年龄测定使地球的年龄太长。其原因是放射性计算的年龄远大于由剥蚀速率、大洋含盐量与沉积速度得到的年龄值。这种差别表明了或者是地质历史上的沉积速率比现在的慢，或者是大量的沉积物被剥蚀掉了。霍姆斯1913年发表的地质年代表将太古宙片麻岩的年龄定为13亿年，但是他推断最老的太古宙岩石必然有16亿年的年龄。

1919年阿斯顿和1918年登普斯特设计出了质谱仪，发现了元素周期表中大部分元素的天然同位素，并且测量了它们的质量和丰度。20世纪30年代末，在改进的质谱仪的帮助下，元素的天然同位素及测量其质量和丰度的工作已基本完成。1940年，尼尔设计的质谱仪已能测量并解释天然矿物中一些元素同位素组成的变化。20世纪50～70年代初，质谱设计技术基本完善，形成了我们现在所见的现代质谱计。20世纪70年代末，质谱分析技术有了新的突破，这就是用轻离子束对矿物微区表面的轰击产生二次离子进行质谱分析的二次离子质谱计（SIMS），使得无需对样品进行繁琐的化学分离就可进行单矿物微区同位素组成分析。在此基础上，国立澳大利亚大学的康普斯顿等（Compston et al., 1984）制造出专门用于U-Pb定年的灵敏高分辨离子探针计（SHRIMP）。对于第四纪年龄的测定，随着加速器质谱计的研制成功，现在可以测到几千年前的精确年龄。在质谱计精确测量的同位素组成变化及放射性衰变元素衰变常数精确测定的条件下，地质-地球化学学家

已经认识到地球与球粒陨石基本是同时形成的，大约形成于 4560 Ma 前；目前记录的地壳岩石的最老年龄可达 4400 Ma，记录的太古宙的历史在 3800～2500 Ma 期间；古生代始于 560 Ma 前。

第一节 核 衰 变

一、核素图

在同位素地质学领域，中子、质子和电子可认为是原子的基本组成部分。一个给定类型的原子（称为核素）成分由核中特定的质子数（原子序数，Z）和中子数（N）来描述。它们的总数就是质量数（A）。对所有核素通过在质子数 Z 对中子数 N 间存在的众所周知的关系图（至少瞬间存在），就可获得核素图（图 1-1）。在该图中，各核素的水平方向代表具有不同中子数（N）的同一个元素（即恒定的 Z）。这些就是同位素。

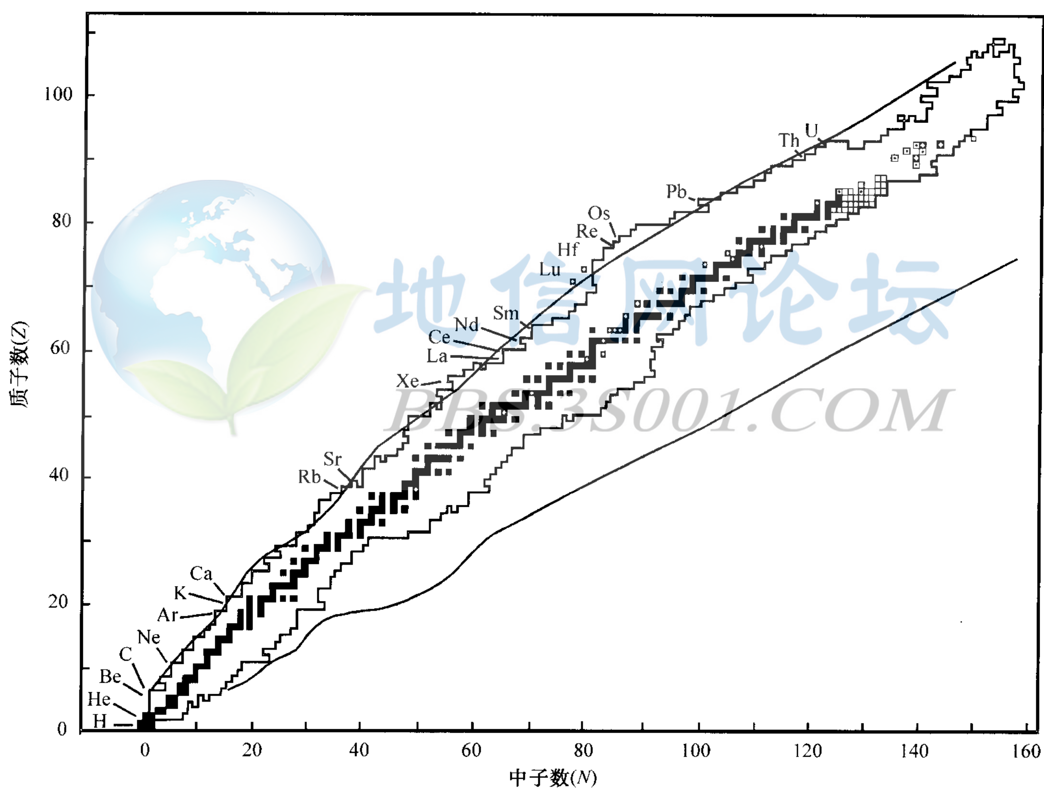


图 1-1 质子数（Z）对中子数（N）坐标中的核素图

（据 Dickin，1995）

■ 稳定核素；□ 不稳定核素；◘ 天然产出的长寿命不稳定核素；⊡ 天然产出的短寿命不稳定核素。

地质上有用的核素标示于图上；平滑的外部范围＝理论上核素的稳定限

目前已知有 264 个稳定核素，也就是用可行的探测设备观测不到它们的衰变，它们构成了图 1-1 中黑色的稳定性的中央路径。在该路径的两边锯齿状的轮廓构成了实验上已知的不稳定核素（Hansen，1987）。当某一同位素离开稳定性路径的边，其衰变更加迅速。

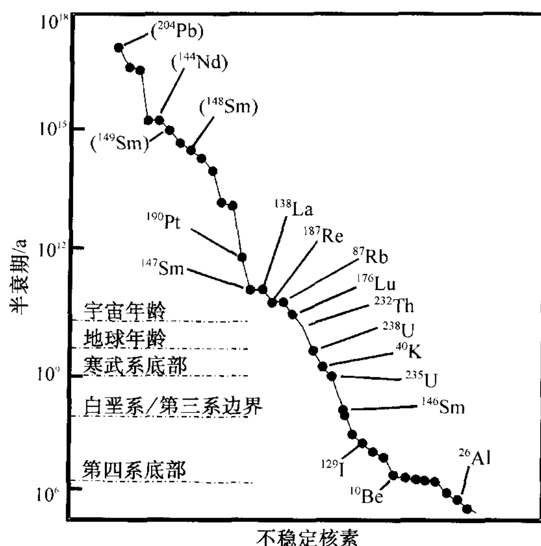


图 1-2 半衰期大于 0.5 Ma 的不稳定核素

（据 Dickin，1995）

（以稳定性降低的顺序排列）

地质上有用的母体核素在图上标出，一些地质上没有用的非常长寿命放射性核素也标出（以括号形式）

平滑的外部范围就是核素稳定性的理论极限，超出此范围便产生迅速衰变。这种情况下，假定其有效寿命为零，在单粒子相互作用中便发生不稳定核素的衰变与合成。随着研究的进展，就像原子序数（Z）小于 22 的核数已发生的那样，实验得到的核素范围就应接近理论范围。

少量不稳定核素具有足够长的半衰期，以致太阳系形成以来还没有衰变至灭绝。几个短寿命核素或产生于铀和钍的衰变系列中，或者是由宇宙射线轰击稳定核素产生。这些核素与一至两个灭绝的短寿命同位素，加上它们的子体产物就构成了放射成因同位素地质学的领域。图 1-2 中标注了半衰期超过 0.5 Ma 的放射性核素。半衰期超过 10^{12}a 的核素衰变太慢以致地质上无法利用。观察表明，所有其他长寿命同位素或已经或正被用于地质学中。

二、放射性衰变

核稳定性与衰变借助核素图最好理解。已经注意到天然产出的核确定了核素图的路径，对应于最大的质子/中子比时的稳定性。对于低原子质量的核素，当中子数与质子数大约相等（$N=Z$）时，达到最大稳定性。但是当原子质量增加时，稳定的中子/质子比增加，直到 $N/Z=1.5$。理论稳定极限如 N/Z 对质量数如图 1-3 所示（Hanna，1959）。

稳定性路径事实上是一个能量谷，周围不稳定核素趋向于掉入其中，并放出粒子与能量。这就构成了放射性衰变过程。放出的粒子性质取决于不稳定核素相对能量谷的位置。位于谷任一侧的不稳定核素通常由同量异位素过程衰变。也就是说，核的质子转化中子或相反，但核质量数不发生明显变化（除非由于核结合能的“质量缺陷”消耗掉）。与此相反的是，位于能量谷高端的不稳定核素常常通过放出重粒子（即 α 粒子）而衰变，因此，减小该核素的全部质量。

（一）同量异位素衰变

图 1-3 指示的不同衰变过程通过看片断核素图可以很好地理解。图 1-4 表示了围绕元素钾的核素图的一部分。缺少质子的核素由转变一个中子为一个质子与一个电子进行衰变。后者作为负“β”粒子（β^-）从核中排出，同时伴随着放出反中微子（${}^{14}_{7}\mathrm{N}+n\rightarrow{}^{14}_{6}\mathrm{C}+p$）。这种转变释放的能量作为动能在 β 粒子与反中微子间被分享（Fermi，1934）。观察的结果是发射的 β 粒子具有从接近 0 到最大衰变能的连续能量分布。在探测器中，低能 β 粒子很难从背景噪声中分离出，使得像 ^{87}Rb 这类核素的 β 衰变常数很难由直接计数精确测定。

许多情况下，β 衰变产生的核素处于激发态而后由能量的释放而衰变到基态。这或者是以离散能量的 γ 射线丢失，或者是从核转化为一个轨道电子，从而从该原子中排出。

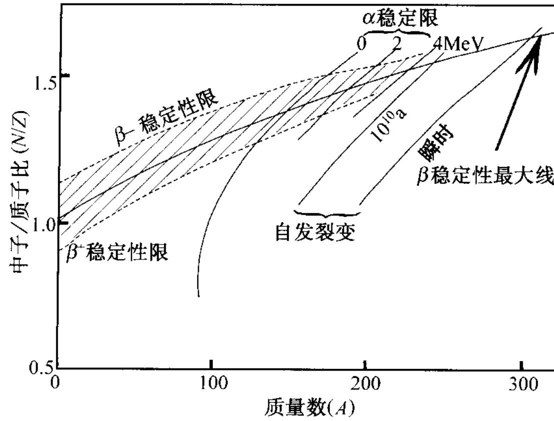


图 1-3　在 N/Z 比对质量数（A）图上核素理论稳定极限示意图

（据 Hanna，1959）

下限是 α 能量为 0，2，4MeV 放出 α 粒子；自发裂变的稳定限

表示于 10^{10}a 与 0（瞬间裂变）的半衰期

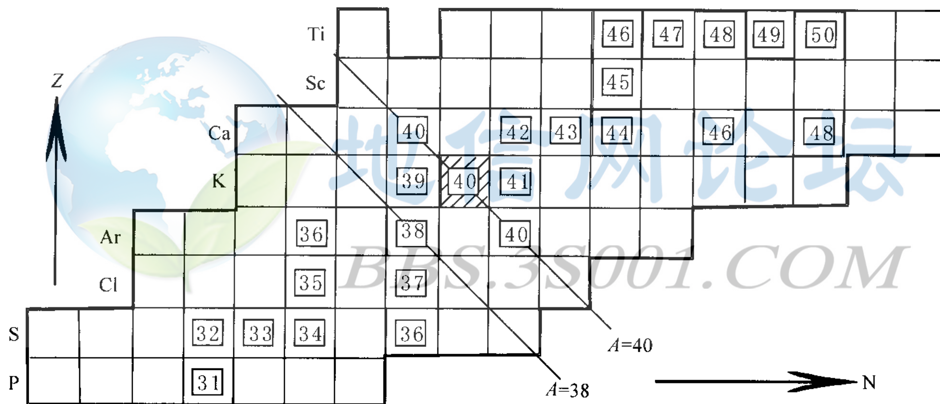


图 1-4　在原子序数（Z）对中子数（N）坐标图上钾区域的部分核素数图

（据 Dickin，1995）

阴影区为稳定核素；长寿命不稳定核素^{40}K 以斜线标出；对角线为同量异位素

在后面这种情形下，以过量的电子结合能放出的核能作为动力能被转化成电子，它作为线谱叠加于 β 粒子连续谱上。准稳态，或产物核素的“异构体”被冠以上标“m”，其半衰期从小于 1ps 到 241a（以^{192m}Ir 为例）。许多 β 发射体具有包含基态产物和多于 1 个短寿命异构体的复杂能量谱。^{40}Cl 能衰变产生^{40}Ar 的 35 个不同异构体（Lederer 等，1978）。

中子不足的核素，例如^{38}K，可通过两个不同的过程衰变：放出正电子或电子捕获。两个过程都产生母体的同量异位的核素产物。放出正电子中，带正电的电子（β^+）伴随着一个微子从核中放出。至于放出 β^-，衰变能在两个粒子动能间分享。与原子碰撞减速后，正电子与轨道电子相互作用，因此，两者都湮灭，产生两个 0.511MeV 的 γ 射线（这形成核转变的部分衰变能）。

电子捕获（E.C.）中，一个核中的质子通过捕获轨道上的一个电子（通常是内层中的一个，但也有可能从外层获得）转变成中子。从核中发出中微子，外面的轨道电子成为由电子捕获产生的空隙，发出特征的 x 射线。产物核可处于激发态，在这种情形下由放出 γ 射线而衰变到基态。

当一个衰变路径的过渡能小于正电子质量的相当能量（$2m_eC^2 = 1.022\text{MeV}$）时，衰变全部为电子捕获。其后，$\beta^+$/E.C. 比随过渡能的增加而迅速增加，但是少量电子捕获即使在高的过渡能下总是伴随着正电子的放出。

经验观察表明，相邻的同量异位素是不稳定的。由于^{40}Ar 和^{40}Ca 两者都是稳定同位素，^{40}K 必定是不稳定的，并显示向两边的分支衰变形成同量异位素。

（二）重粒子衰变

铋以上的重原子在核素图上常常是放出由两个质子和两个中子组成的（He^{2+}）α 粒子的衰变。子体产物并不是母体的同量异位素，并且原子质量减少 4。产物核素可能处于基态，或保持于激发态，随后放出 γ 射线发生衰变。衰变能被 α 粒子的动能和产物核素的反冲能分享。

U 和 Th 的衰变系列如图 1-5 所示。由于在核素图上这段的稳定质子/中子比值的能量谷具有小于 1 的斜率，α 衰变趋向驱使产生离开能量谷的富中子一侧，在那里经历 β 衰变。事实上，在相应的 α 衰变前，也可以出现 β 衰变。

在核素图的中等质量段，对于富质子的同位素，如^{147}Sm，偶尔可发生正电子或电子捕获衰变。然而，在低原子序数段，由于在该区核稳定路径的 Z/N 斜率接近 1，不出现 α 衰变（图 1-1）。任何这样的衰变，将简单地驱使不稳定同位素沿着（平行于）能量谷演化。

在^{235}U 到^{207}Pb 的衰变系列中近来发现了一种新的放射性衰变，也就是^{223}Ra 通过放出^{14}C 直接衰变到^{209}Pb，衰变能为 13.8MeV。然而，这种衰变模式只占不到^{223}Raα 衰变的 10^{-9}。

（三）核裂变与 Oklo 天然反应堆

^{238}U（原子序数 92）经过自发裂变成为两个不同原子序数的产物核，典型的大约为 40 和 55（Zr 和 Cs），伴随着其他粒子和大量的能量。由于重母体核素具高的中子/质子比，子体产物具过量的中子通过放出 β 射线发生同量异位衰变。尽管^{238}U 的自发裂变频率不到其 α 衰变的 2×10^{-6}，在较重的超铀元素中，自发裂变是主要的衰变模式。其他核素，如^{235}U，如果经中子轰击，可能发生裂变。而且由于裂变释放中子又促使进一步的裂变反应，这样链式反应就建立起来了。如果易裂变核素的浓度足够高，将导致热中子爆炸，就像超新星或原子弹爆炸一样。

在特殊情况下，保持着中等重元素浓度，自维持但非爆炸链式反应也是可能的。这主要取决于“协调剂”的存在与否。由裂变产生的高能“快”中子与协调剂原子发生多次弹性碰撞。它们被减速为“热”中子，具介质热振动的速度特征，这种速度对增进周围重原子裂变反应是最优的。已知的这种现象的一个天然例子称为 Oklo 天然反应堆。

1972 年 5 月，在进入法国处理厂的铀矿石中发现了亏损^{235}U，追踪到位于中非加蓬共和国 Oklo 的一个矿床。尽管表面上看明显不可能，但是大量的地质证据表明，这种^{235}U亏损是由 18 亿年前的天然裂变反应堆引起的。看起来是在古元古代，要求产生天然

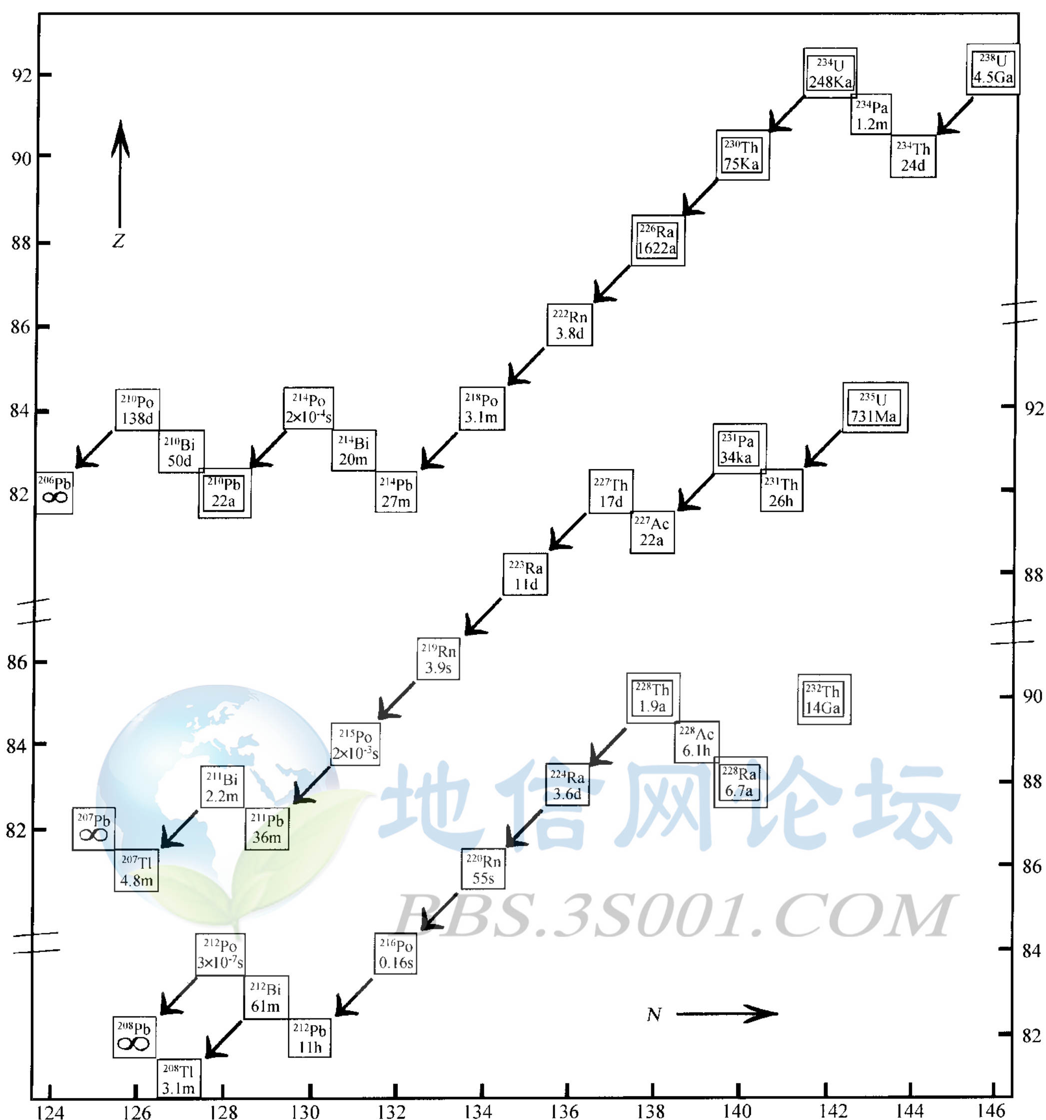


图 1-5　在 U 系衰变链中核素在 *Z-N* 图上的部分核素图及其半衰期

（据 Dickin，1995）

有用核素用双框表示

裂变反应堆的条件比现在更容易通过一系列的巧合达到。

分布于花岗岩质基底中的铀可能被剥蚀并集中于河床砂矿床中。在当时大气条件下，铀以不溶还原态形式在此环境中被固定下来。随着蓝－绿藻（第一种能发生光合作用的有机质）的出现，大气的氧浓度的增加，并且河水可能上升，将一些还原铀转化成为更可溶的氧化物形式。这些东西以溶液形式被带到下游。当可溶铀达到河流三角洲时，它必定遇到富有机质软泥的沉积物，产生缺氧环境，铀再次被还原和固定下来，但已达到非常高的浓度（高达 0.5% 的铀）。

沉积物在埋藏和压实后，被抬升、褶皱与破裂，使得氧化性的地下水活化和浓缩，矿

石成为宽度超过 1m 的几乎纯铀氧化物的矿脉。因此，在元古宙获得的特殊氧逸度条件有助于产生特别富集的矿床。然而，作为反应堆运行，与现在的 0.72% 水平相比，在那时依赖于更高的^{235}U 浓度（3%），在终止时间内通过衰变，浓度减小了。

在 Oklo 这种情形下，轻水（H_2O）必定起到过协调剂的作用，核反应受控于对流加热或沸腾的热丢失与冷的地下水的流入取代之间的平衡。在这种方式下，估计的总能量输出（15000 MW·a，相当于消耗 6t ^{235}U）可能在大约 0.8 Ma 内仅平均为 20 kW。

这种裂变现象的地球化学证据首先来自裂变产生的元素丰度特征。如，观测过量的稀土元素和像 Zr 这类的其他不活泼元素。碱金属和碱土金属可能也是富集的，但随后通过淋滤被消去。第二，一些元素的特征同位素丰度仅能由裂变加以解释。

Oklo 矿床的 Nd 同位素成分是非常特征的（图 1-6）。^{142}Nd 不受富中子裂变产物的同量异位素衰变影响。因此，它的丰度指示了正常 Nd 的水平。校正了由^{143}Nd 和^{145}Nd 大截面核素因中子捕获而增高的^{144}Nd、^{146}Nd 丰度后，Oklo 的 Nd 具有非常类似于正常反应堆裂变废物的同位素组成（图 1-6）。

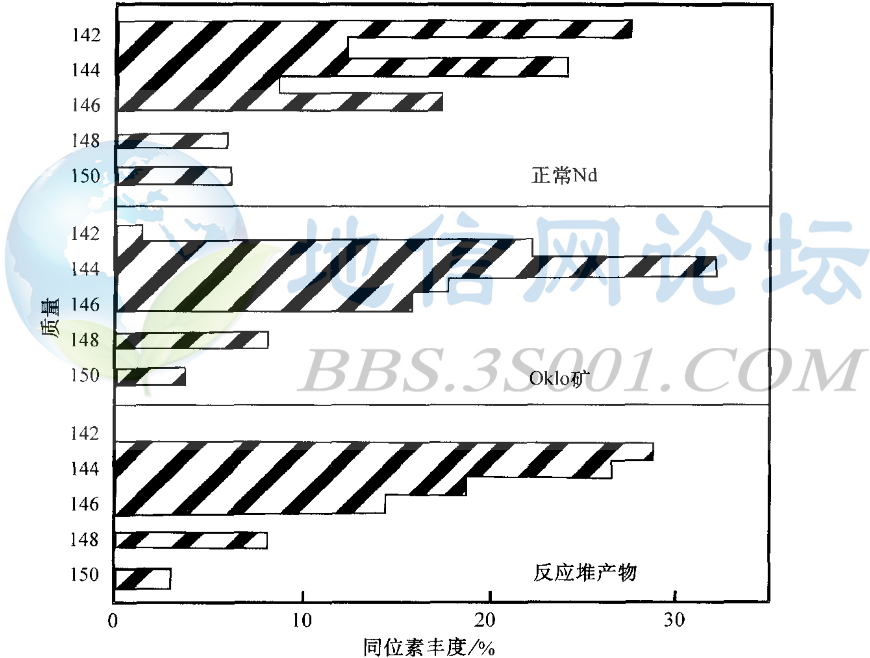


图 1-6 正常 Nd、Oklo 矿、反应堆裂变废物同位素组成相对丰度图
（据 Cowan（1976）的数据成图）

明显的中子通量证据也由锕系元素的同位素特征得以说明。例如，丰富的^{238}U 易于捕获快中子产生大量的^{239}U，^{239}U 通过 β 衰变成为^{239}Np，而后成为^{239}Pu。后者通过半衰期为 24400 年放出 α 粒子的衰变产生更多的^{235}U，为反应堆贡献超过 50% 的“可燃”燃料，像“快”增殖反应堆（“快”指进入的中子速度）。因为^{239}Pu 和^{235}U 的裂变产物具特征的同位素组成，决定了非常少量的^{239}Pu 在衰变为^{235}U 之前发生过中子诱发裂变。因此，推断此天然反应堆具低的通量和长的寿命。

三、放射性衰变定律

放射性母体核素衰变成稳定子体产生的速率与任一时间 t 时的原子数 n 成正比：

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n \tag{1-1}$$

这里 λ 是比例常数，它是每个放射性核素的特征值，称之为衰变常数（以时间的倒数单位表示）。衰变常数表示了一给定放射性原子在规定的时间内衰变的几率。dn/dt 项是母体原子数的变化率，为负是因为此变化率随时间减小。整理式（1-1），我们得到

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n \tag{1-2}$$

上式从 $t=0$ 到 t 积分，假定 $t=0$ 时的原子数为 n_0：

$$\int_0^n \frac{dn}{n} = -\lambda \int_{t=0}^t dt \tag{1-3}$$

因此

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\lambda t \tag{1-4}$$

改写为

$$n = n_0 e^{-\lambda t} \tag{1-5}$$

代表一个放射性核素衰变速率的有用方式是"半衰期"：$t_{1/2}$，它是母体原子衰变完一半所需要的时间。将 $n=n_0/2$ 和 $t=t_{1/2}$代入方程（1-5），两边取自然对数，我们得到

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \tag{1-6}$$

放射成因子体原子数 D^* 等于消耗的母体原子数：

$$D^* = n_0 - n \tag{1-7}$$

但是，$n_0 = ne^{\lambda t}$（从方程（1-5）），因此，将 n_0 代入方程（1-7），得到

$$D^* = ne^{\lambda t} - n \tag{1-8}$$

也就是

$$D^* = n(e^{\lambda t} - 1) \tag{1-9}$$

如果 $t=0$ 时，子体原子数为 D_0，时间 t 后子体原子总数为

$$D = D_0 + n(e^{\lambda t} - 1) \tag{1-10}$$

这个方程是地质年代学定年工具的根本。

在铀系衰变链中，放射性衰变的子体产物（不是三个铅同位素）本身都是放射性的。因此，这种子体产物衰变速率由其从母体的产生率与本身的衰变速率的差值决定：

$$dn_2/t = n_1\lambda_1 - n_2\lambda_2 \tag{1-11}$$

式中：n_1 和 λ_1 是母体的丰度与衰变常数；n_2 和 λ_2 是子体的丰度与衰变常数。

但是，方程（1-5）可代入（1-11）中的 n_1，得到

$$dn_2/t = n_{1,\text{initial}} e^{-\lambda_1 t}\lambda_1 - n_2\lambda_2 \tag{1-12}$$

选定一套初始条件对上式积分，最简单的是使 $t=0$ 时，$n_2=0$，得到

$$n_2\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} n_{1,\text{initial}}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \tag{1-13}$$

这种类型的方程解首先由 Bateman（1910）给出，并以他的名字命名。近来，Catchen（1984）对这些方程考察了更一般的初始条件，导出了更复杂的解。

四、均一性

当使用放射性衰变来测定岩石的年龄时，我们必须应用均一性的经典原理，即假定母体放射性核素的衰变常数在地球历史中保持恒定。因此，重要的是总结一些证据来说明该假设是恰当的。

放射性核素的衰变常数取决于核常数，如 a（= 元素电价^2/普朗克常数/光速）。Shlyakhter（1976）认为，一个核素的中子捕获截面非常灵敏地依赖核常数。因为，中子吸收剂（如^{143}Nd 和^{145}Nd）在 18 亿年老的 Oklo 天然反应堆中、在产物同位素中产生了预期的丰度增加（图 1-5）。因此，这也或多或少地限定了核常数在最近 20 亿年内保持恒定。

物理条件（压力和温度）影响放射性核素衰变常数的可能性也必须考虑。由于放射性衰变是核的性质，它不受外部轨道电子的影响，物理条件要影响 α 和 β 衰变是极不可能的，但是电子捕获衰变可能受到影响。Hensley 等（1973）证明^{7}Be 到^{7}Li 的电子捕获衰变，当 BeO 置于（270 ± 10）× 10^8 Pa 压力的金刚石砧中时，衰变增加 0.59%。这便引发了^{40}K 到^{40}Ar 的电子捕获衰变是否影响 K-Ar 定年的问题。事实上，这是不可能的。在地球深部的高压 - 高温下，K-Ar 系统化学上是开放的，并且根本就不能定年。而在地壳深部，λ 对压力的依赖性与实验误差相比是可以忽略的。

对于岩石（其化学系统保持封闭）一致性的 K-Ar、Rb-Sr、U-Pb 定年的成功证明了衰变常数不随时间发生变化。因为如果衰变常数发生变化，不同的放射性核素应有不同的响应。对于衰变常数的不变性的最后一个证据来自于放射性定年与其他时间标志（沉积作用与演化速率、海底扩张磁异常，放射性碳定年与树轮年龄的对应性，铀系定年与珊瑚增长带（第八章）的对应性）相吻合。

第二节 实验技术

为了使用放射成因同位素作为定年工具与示踪剂，在质谱计上它们在质量上必须与非放射成因同位素相分离。在扇形磁铁的仪器中，要分离的核素在真空下离子化，在通过磁铁的两极前通过高压（V）加速。作用于离子束中粒子上的均一磁场，根据下列方程将它们弯曲成不同半径的曲线：

$$r^2 = \frac{m}{e}\frac{2V}{H^2} \qquad (1-14)$$

离子从离子源狭缝出来后被电场加速，V 为加速电场的电位差；m/e 是有关离子的质/荷比；H 为磁场强度；r 为离子在磁场中作圆形轨道运动的半径。因为产生的离子大多是单电价的，不同的核素将被分成简单的质量谱。每一个质量的相对丰度由其相应的离子电流（由法拉第筒或倍增器捕获）确定，也可以用其他的质量分离方法（如四极杆、飞行时间分析器），但这些对于精确的同位素比值测量很少广泛应用。

除了稀有气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe 是以气相形式分析外，同位素地质学家感兴趣的放射性元素，通常由固体源质谱计分析。火花源质谱计中，含有不同元素混合物的固体样品形成离子源。然而，利用这种方法有四个因素共同使同位素比值测量中出现低的精

度。这些因素包括：具相同质量的原子和分子离子的干扰、主要元素基体中微量元素的稀释、低的离子化效率、不稳定发射。因此，常规质谱计精确同位素测量的起始点应是被分析元素的化学分离，也就是首先将样品转化成溶液。

一、化学分离

地质样品通常是硅酸盐。尽管一些实验室也使用高氯酸溶解，但一般用浓的氢氟酸（HF）溶解。在大气压条件下，大多数造岩矿物在热的浓 HF 中溶解。然而，像锆石这类的难溶矿物，为了使其达到分解，温度要求高达 220℃，必须在具有压力的密封溶样罐中溶解。用于溶样的密封溶样罐的衬和烧杯基本都是由聚氟乙烯制成的。

氢氟酸溶解后可能遇到的主要问题是在其他“矿物”酸（即盐酸）中不溶的氟化物的形成。再加入硝酸（HNO_3）有助于将这些不溶物转换成可溶态形式。Croudace（1980a）的实验表明，如果加入的硝酸在氢氟酸完全蒸发前加入，可促进该溶解过程。如果某阶段没有达到完全溶解，有必要将溶液轻轻倒出，将未溶部分返回到该过程的前一阶段进行第二次酸溶（Patchett 和 Tatsumoto，1980a）。当达到完全溶解后，溶液可能需称重分成几份，一部分用富集同位素的稀释剂作同位素稀释分析；另一部分不稀释用于精确的同位素比值分析。溶解后，样品常转换成氯化物进行元素分离，通常是由石英或 PFE（聚氟乙烯）柱中固定相树脂与稀酸淋洗剂间的离子交换来完成。

（一）Rb-Sr

Rb 和 Sr 及初步的 Sm-Nd 分离，常常在阳离子交换柱上用稀 HCl（大约 2.5M）淋洗来完成。柱子通常在使用前用测试溶液进行校正。在样品分离前，柱子树脂由通过连续大量的 50％的酸和水清洗。

小体积的岩石样品溶液加载到交换柱上，用淋洗剂仔细地洗进交换树脂床中，而后用更多的淋洗剂洗过，直到收集到从树脂上释放出所需的元素部分。将该收集部分蒸干，以备加载到质谱计中的热离子金属灯丝上。通过盐酸从阳离子柱上淋洗下来的元素粗略地按以下顺序排列：Fe、Na、Mg、K、Rb、Ca、Sr、Ba、REE（Crock 等，1984）。这种序列由元素在固相（树脂）上分配系数的增高所确定，对于后面元素的释放要增加淋洗剂的体积。

非常重要的是要将岩石中的主要元素，如 Na、K、Ca 从 Sr 接收部分去掉。为此，硝酸是无效的。因为它并不将 Sr 从钙中分离（图 1-7）。Rb 也必须从 Sr 中除去，因为^{87}Rb是对^{87}Sr的直接同量异位体的干扰。在分离出的纯样品中，低水平的 Rb 不会成为问题，因为在 Sr 的数据采集前，Rb 已经被烧掉了。然而，在收集的 Sr 部分中大量 Ca 的存在将阻止 Rb 的烧除，引出主要的干扰问题。

碳酸盐样品可两次过柱以适当降低 Sr 收集部分中 Ca 的水平。然而，对于纯碳酸盐，另一种分离方法是在浓硝酸溶液中沉淀 Sr。在这种条件下，较高溶解度的 Ca 保持在溶液中。

（二）Sm-Nd 和 Lu-Hf

在阳离子交换树脂上用稀盐酸淋洗，稀土元素以一组状态被分离出来，但是由于单个稀土元素的化学性质如此相似，稀土内部的分离必须采用更精细的技术。由于有几个同量异位素（如^{144}Sm对^{144}Nd）的干扰，这种分离是必须的。Ba 由于它能抑制三价稀土离子的离子化，在 REE 收集部分也必须保持在最低水平。这可以在 Sr 收集部分之后，转换成

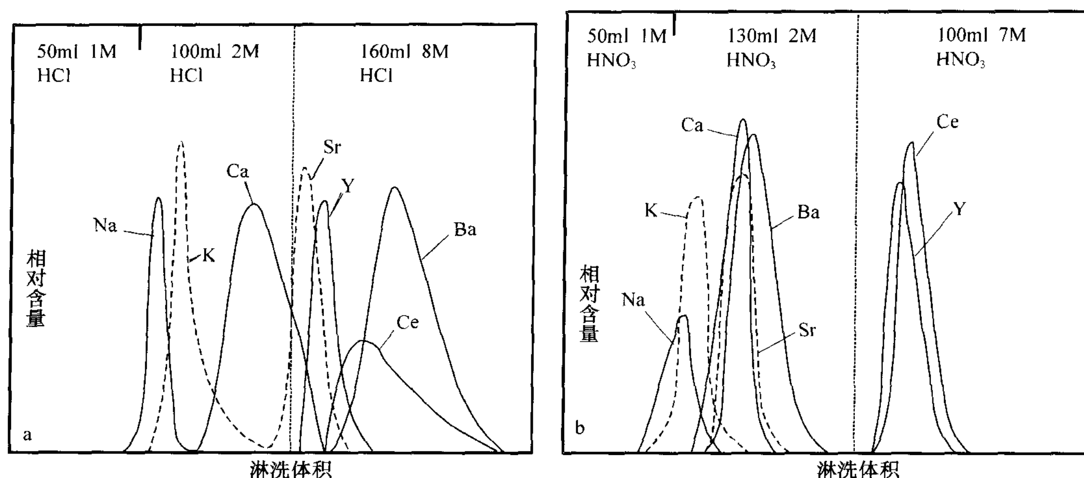


图 1-7 阳离子交换树脂上不同元素的淋洗曲线

（据 Dickin，1995）

a—用盐酸淋洗，b—用硝酸淋洗

稀硝酸淋洗介质。于是，在稀土元素之前，Ba 被迅速地从柱上淋洗出来（Crock 等，1984）。在大约 50％的 HNO_3 介质中，REE 作为一组能最快地被淋洗下来（图 1-7）。

已用的稀土元素间分离的几个方法如下。

1）己基二乙基磷酸氢（HDEHP）的聚四氟乙烯粉末（固定相）用稀盐酸淋洗剂。在该技术（可称为“反相”法）中，轻稀土首先被淋洗下来，而在其他方法中，重稀土首先被淋洗下来。反相法出现尖的淋洗前峰和长的拖尾（图 1-8）。它非常有效地从 Nd 中除去 Sm 的干扰，并且当前最普遍使用。然而，大量的 Ce 通常出现于 Nd 的收集部分，因此，^{142}Nd不能被精确测定。类似地，轻稀土之间的分离对于 Ce 同位素分析不够好。

2）用羟基异丁酸（HIBA）淋洗的阳离子交换树脂。这种方法要求更多的工作准备淋洗剂，其 pH 值必须仔细控制。对于 Nd，该方法不及方法 1）普及，但对于 Ce 非常有效。

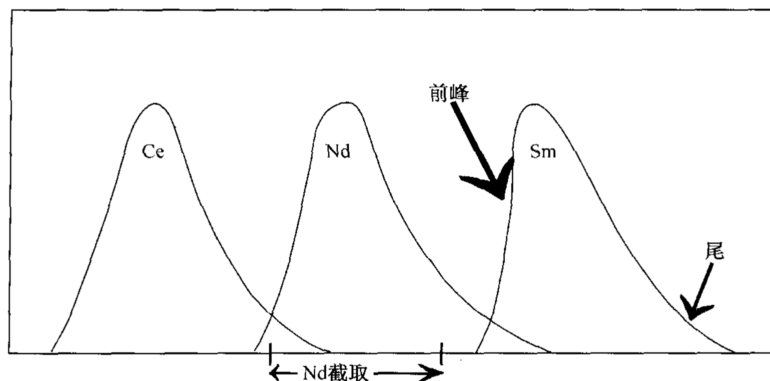


图 1-8 反相 HDEHP 柱轻稀土淋洗线

（据 Dickin，1995）

具尖的前峰和长的拖尾

它被推荐用于 Lu-Hf 法中的 Lu 分离。

3）用甲醇－稀醋酸－稀硝酸淋洗剂的阴离子交换树脂。此方法现在用得最少，但如果要求分析^{142}Nd，此法比方法 1）好。

4）另一种方法就是使用高压液相色谱（HPLC）。

铪（Hf）的分离，因为它必须与非常类似的元素 Zr 分开而变得困难。由于可能有不溶氟化物沉淀，该程序大部分是在 HF 介质中进行。然而，如果溶解后再加入浓 HNO_3，氟化物可被充分转移，从而有可能用 HCl 淋洗正常的阳离子柱进行 Hf 的分离。

（三）Pb

来自锆石的 Pb 和 U 通常在阴离子交换柱上用盐酸淋洗分离。然而该法在全岩样品中不能从大量 Fe 中分离出 Pb，因此，引起质谱中 Pb 发射不稳定。广泛采用的另一种方法是从最小化的阴离子柱上用稀的氢溴酸淋洗下除 Pb 以外的所有其他元素。Pb 在正好 1M 的 HBr 条件下，在树脂上的分配系数有极大值，向两边急剧降低（图 1-9）。用 HBr 淋洗，有效地从交换柱上除去了包括 Fe 在内的大部分元素，而后用 6M 的 HCl 或水淋洗收集 Pb（Pb 也是在 2～3M 的 HCl 条件下，在固相上的分配系数极大，在更稀或更浓的 HCl 条件下下降）。样品可第二次通过类似的离子交换程序进一步纯化。

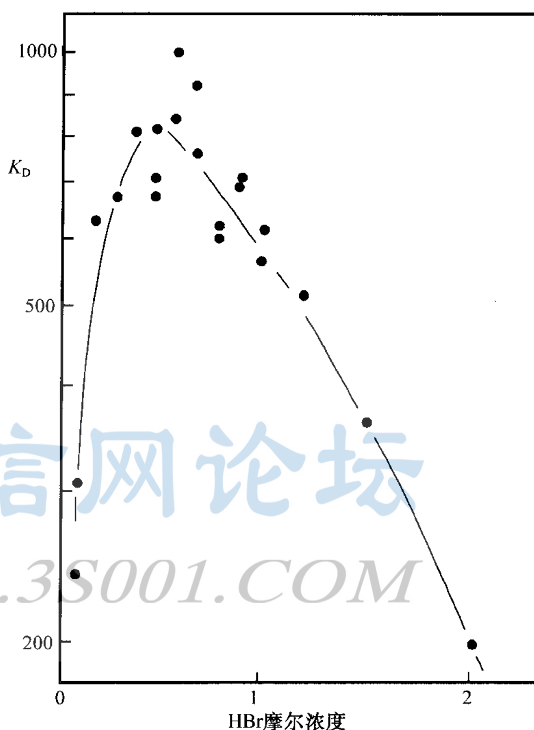


图 1-9　各种阴离子交换树脂上用稀 HBr 淋洗 Pb 分配系数与摩尔浓度的关系

（据 Manton，1988）

曲线代表对数据点的最佳拟合线

在实验程序中引入的环境污染水平通过分析空白加以确定。用一个空白样品通过全部化学分离程序进行测定，之后引入的外来污染量由同位素稀释法测定。空白水平在上面描述的所有化学程序中必须是最小的，但有必要作出艰苦的努力来限制 Pb 的污染，因为在环境中与正常岩石相比，Pb 具相当高的浓度。

维持低空白水平的最低实验室要求是加压空气系统，在石英或 PFE 蒸馏器中亚沸蒸馏所有试剂，在过滤的空气中蒸发样品。对于典型的地球全岩样品，可接受的空白是对一个 Pb 或 Sr 样品不高于 1 或 2 纳克（$1ng=10^{-9}g$）的总化学空白，对于 Nd 是小于 1ng（它更容易控制）。因为所分析的样品常常含有小于 1 微克（$1\mu g=10^{-6}g$）的 Pb、Sr、Nd，因此，这种空白水平是必要的。在非常小样品（如单颗粒锆石）的分析中，空白必须是几皮克（$1\ pg=10^{-12}g$）级（如 Roddick 等，1987）。因为此类 Pb 样品本身可能少于 1ng。

二、固体源质谱计

（一）样品加载

固体源质谱计最广泛使用的激化法是热离子化（称为 TIMS）。对于一些元素，如 Sr，从直接沉淀在单金属灯丝（通常是钽）上的盐就可得到稳定的金属离子发射。装样程序包括：在灯丝插入真空系统之前，将盐溶液蒸发到灯丝上。样品常常以磷酸的形式加载，它看起来可以：①除去所有其他阴离子，产生均一的盐成分；②破坏与样品混合的有机残留物（离子交换树脂）；③将样品较牢固地粘在灯丝上。在质谱分析中，灯丝电流通过稳定的功率供给而增高温度，使样品有效挥发和离子化。

然而，对于许多元素，金属物的稳定挥发和离子化并不出现在相同的温度下。这个问题通过使用多源灯丝来加以解决。在这种配置中，一个或多个含有样品的灯丝能加热到稳定挥发的最优温度，而另一个更热的灯丝用于产生电子轰击原子云使其离子化。

这种方法对于 REE 分析特别有效，样品通常装在三灯丝的一个或两个边灯丝上。这些保持在中等温度（大约 1400℃），这时 REE 挥发最稳定。中心灯丝（通常是 Re）保持在高得多的温度下（大约 2000℃），它促进金属蒸气的离子化。一定程度上，金属对氧化物的比值可由中心灯丝的温度控制，它有助于抑制 REE 的同量异位素干扰。在这些条件下，REE 的性质从轻稀土到重稀土发生变化。La 和 Ce 趋向形成氧化物，除非使用极高的中心灯丝温度；而重稀土趋向于形成金属物。

铀和钍也可以用三灯丝技术分析。中心灯丝的温度再次控制发射离子的金属/氧化物比值。三灯丝法也成功地应用于 Hf 的分析（Patchett 等，1980a）。然而，由于 Hf 高的离子化势，中心灯丝温度要求如此之高（大约 2200℃），因此，为减少热应力并防止过早烧断灯丝必须使其较长。

对于使用多灯丝的另一种方法是使用特别的条件从单个灯丝中控制蒸发－离子化行为。例如，在 Pb 的分析中，样品通常装在上面盖有硅胶的铼灯丝上。这被形象地认为是样品上盖上毯子，它有效地阻碍 Pb 的挥发，因此，灯丝能增高到更高的温度（此温度下 Pb 具更高的重现性）而不会无控制地烧掉样品。

早期 Nd 同位素的测定是使用 NdO^+ 离子，通过在质谱计离子源室中增高氧压使单灯丝源离子发射效率提高，一些实验室仍使用此方法。氧气可小量地混进离子源以增加氧化物发射。另外一种方法，用硅胶加载样品也可达到相同的目的而不降低离子源真空。铀也可以通过在钨灯丝上与 TaO_2 粉末混合成为氧化物来分析。

对于单灯丝 U 和 Th 分析的不同方法是用石墨促进金属离子的形成（Edwards 等，1987）。该程序中的关键是在样品加载过程中避免氧化性酸并保持温度在出现可见光之下以防止氧化。此类技术也应用到 Nd 同位素分析中。镀铂石墨被认为能对还原剂产生更大的热稳定性。

（二）分馏

在质谱计的离子源灯丝上蒸发和离子化过程要破坏化学键，但键的强度取决于质量。这大体上可将两个原子间的化学键比作和声振动器来加以解释。

一个分子（或部分离子晶格）的能量随着温度的降低而降低。但在绝对零度，它具有称为零点能的确定有限值，即等于 $0.5\ h\upsilon$（这里 h 是普朗克常数，υ 是振动频率）。一个元素含有轻同位素比其较重的同位素的键具有较高的零点能。当温度增高时，键合能上的差别缩小，但仍存在。由于含轻同位素键的势能并总是比重同位素的浅，较轻同位素的键更易于破裂。因此，热灯丝上轻同位素被优先释放，引起同位素分馏。

如果灯丝上的样品无限大，（恒定温度下的）质量分馏在固体样的同位素组成与离子云之间产生恒定的差别。然而，样品是有限的，分馏的连续过程开始于“耗尽”灯丝上的较轻同位素，因此，样品的同位素组成变得愈趋变重（“水池效应”）。Eberhardt 等（1964）证明此过程遵守 Rayleigh 分馏定律（图 1-10）。该效应的大小在测量的同位素比值中总体上产生高达 1%的不可接受的误差。然而，对于具两个或更多非放射成因同位素的元素，对这样的依赖质量的分馏可进行内部标准化。

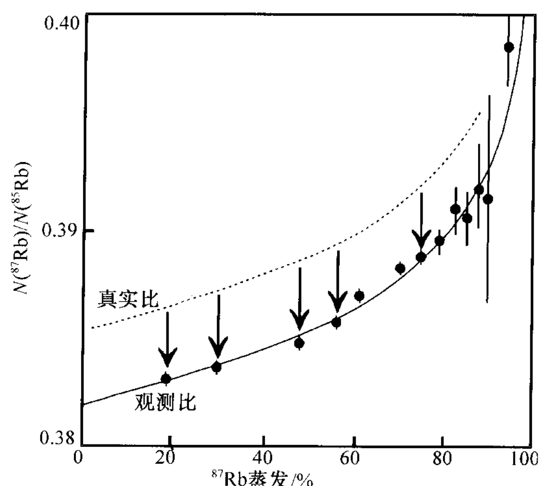


图 1-10　一个天然样品同位素分析过程中的分馏效应（据 Dickin，1995）
点为观测到的比值虚线示意 Rb 在灯丝上的实际成分

以锶为例，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 的分馏可使用$^{88}Sr/^{86}Sr$ 比值进行监测。因为^{88}Sr 和^{86}Sr 两者都是非放射成因的（即仅由恒星中的核合成过程产生）。全部地球的$^{86}Sr/^{88}Sr$ 比值是恒定的，国际上通常采用的值为 0.1194。

该值不能绝对测定，但是通过许多分析，平均离子束成分的中值最初被估计出来。为了计算每个质量单位的分馏因子，将一次测定中每个点观察到的$^{86}Sr/^{88}Sr$ 与 0.1194 的偏差除以两个质量间的差值：

$$F = \frac{\frac{(^{86}Sr/^{88}Sr)_{obs}}{0.1194} - 1}{\Delta_{mass}} \quad (1-15)$$

该分馏因子可用校正观测到的（原始）$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，此时的 $\Delta_{mass}=1.003$：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{true} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_{obs}(1 + F\Delta_{mass}) \quad (1-16)$$

这具有改进$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的内部分析精度从大约 1%到好于 0.01%的影响。对于分馏，$^{145}Nd/^{144}Nd$ 金属分析使用国际认同的$^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$ 值进行类似的标准化（图 1-11）（O' Nions 等，1979）。然而，钕氧化物分析标准化至与金属标准化值不同的值（Wasserburg 等，1981）。

上述分馏校正通常称为线性规律，但指数规律是有效一致的（Wasserburg 等，1981）。两种规律都假定分馏仅与质量差成正比并取决于分馏物的绝对质量。换言之，每个质量单位的分馏是恒定的。然而，这是对真实蒸发过程的近似。在真实蒸发过程中，每个质量单位的分馏必定随蒸发物绝对质量呈反相关变化。Russell 等（1978）首先观察到在“轻”元素 Ca 的同位素分析中不遵守线性规律的现象。为此，他们引入了指数规律，其中分馏因子也依赖于蒸发物的质量。对于钙同位素数据，比线性规律拟合得更好（图 1-12）。

对于 Sr 和 Nd 同位素分析因为它们较重的质量，这些问题远没这么严重。然而，Thirlwall（1991b）在一大套 Sr 标准分析数据中发现少量偏离线性规律。这由全部分析中

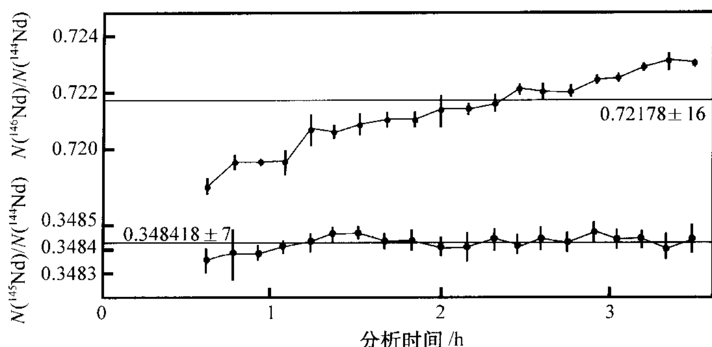
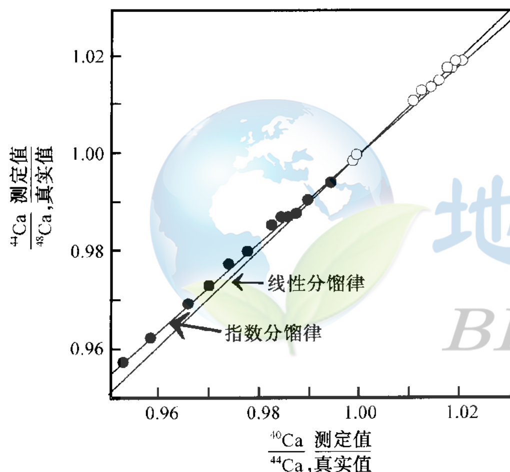


图 1-11　单次质谱分析的原始^{146}Nd/^{144}Nd 比值与
分馏校正的^{145}Nd/^{144}Nd 比值（标准化至^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219）
（据 Dickin，1995）
图中每个点是质谱 10 次扫描的平均值；水平线代表总平均



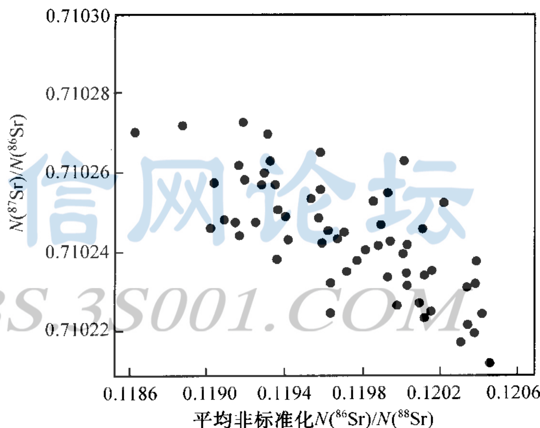


图 1-12　^{44}Ca/^{48}Ca 对^{40}Ca/^{44}Ca 比值
的测定值/真实值图解
（据 Russell 等，1978）
说明两次分析典型数据的线性与指数分馏规律的拟合

图 1-13　SRM987 标样几个月
期间测定的分馏校正的^{87}Sr/^{86}Sr
比值对平均非标准化^{86}Sr/^{88}Sr 比值图解
（据 Thirlwall，1991b）

标准化^{87}Sr/^{86}Sr 与平均观测到的^{87}Sr/^{86}Sr 比值间的相关关系揭示出来（图 1-13）。Thirlwall 发现反过来应用指数规律校正这些数据可消除这种相关关系。该规律如下所示：

$$\left[\frac{(^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{norm}}}{^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr})_{\mathrm{corr}}}\right]^{\ln(86/88)} = \left[\frac{(^{86}\mathrm{Sr}/^{88}\mathrm{Sr})_{\mathrm{obs}}}{0.1194}\right]^{\ln(87/86)} \qquad (1-17)$$

这里“norm”和“corr”指的是线性标准化和指数校正的结果，86、87、88 是蒸发离子的实际质量。然而，此模式假定灯丝上锶的蒸发以“Sr”的形式进行。

Habfast（1983）认为，铼灯丝上的锶样品可能以 $SrReO_4$ 的形式蒸发，而不是原子 Sr。因此，在指数校正中^{88}Sr 的“表面质量”应是大约 330 而不是 88。这种条件下指数规

律对样品的真实分馏行为的校正比线性规律可能实际上产生更差的拟合。然而，Thirlwall的数据表明，钼灯丝上的蒸发确实以金属形式进行，因此，指数模式改进了线性模式。

内部分馏校正只有以恒定比值存在两个或更多同位素时才有可能。对于铅同位素分析或 Rb 同位素稀释测定则不可能。因此，必须使用外部校正。这取决于在标准与不同样品间达到均一的分馏行为。因此，对所有分析均进行全面校正。在铅同位素分析中，灯丝上硅胶毯的使用通过显著减少分馏达到了此目的。从以前的实验室间大约 3%变化到现在的大约 0.3%。这种改进部分归功于使用硅胶使更高的灯丝温度成为可能。由于键能随温度的增高而变得更为相近，随着温度增高同位素分馏的程度下降。在铀分析中，分馏效应通过以氧化物形式在高温下进行而减小。另外一种方法是以金属离子分析产生更大的但相当一致的分馏程度，通过与标准的对比来加以校正。

对于像 Pb 这样仅有一个天然非放射性成因同位素的元素，用两个人造同位素的双稀释剂可用于内部分馏校正。

（三）探测器

样品在离子源经激发成为带电粒子后，通过高电压势对这些粒子加速进入扇形电磁铁产生的磁场的一套离子光学系统，将不同质/荷比的粒子分开而达到质谱计的探测器。达到探测器中的离子束电流强度一般最高为大约 10^{-10}A/S。对于小至 10^{-13}A/S 的离子束，最合适的探测器是法拉第筒。它通过一个大的接地电阻（例如，$10^{11}\Omega$）。从地来的电子通过此输出电阻将离子束中性化，通过电阻的电压被放大并转换成数字信号。一般 10^{-11}A/S 的离子束产生 1V 的电压。

对于小于 10^{-13}A/S 的离子束，法拉第放大器的电噪声相对于信号大小变得很明显。因此，需要通过某种形式将信号放大。最常用的一种途径是由 Daly 开创的。在 Daly 探测器中，通过收集器的离子由大的负电压（大约 20kV）吸引。每个离子与抛光的电极表面碰撞产生二次电子雨。当它在磷光体上撞击时，产生的光脉冲通过光－电倍增器（位于玻璃窗后、真空系统之外）放大。在模拟模式中，该系统具 100 倍法拉第杯的增益（即放大）。因为离子并不直接打击放大器，因此，探测器具长寿命。

Daly 探测器仅能用于正离子束。另一方面，通道电子放大器（CEM）既能用于放大正离子束又能用于放大负离子束。因此，这些装置用于以负热分子离子质谱（NTIMS）分析的 Re 与 Os 的分析中。负离子进入电压接近 0 的 CEM 的孔口时，打击半导体通道壁释放电子。这些电子，被吸收到正 HV 收集器，在进一步的碰撞中被放大。因为收集器处于高电压，信号不能直接放大，但脉冲离子计数信号可通过绝缘电容传送到低压脉冲计数电子系统。

（四）数据采集

为了获得非常高精度的数据，必须隔一个多小时就测定每一离子束的强度。为此，在单收集器的仪器中，磁场强度被转换到围绕一系列峰位的循环。当转向新峰时，有 1～2s 的等待时间使输出电阻与放大器达到稳定态以响应新离子流。然后几秒钟采集数据。实际上，正常的每个峰必须校正前一个峰信号的不完全衰减（称为“动态零”、“tau”或“电阻记忆”校正）。

在由不同的信号确定同位素比值前，为了决定净峰高度，必须减去背景电子噪声。这可通过在全部质量位大约为 0.4a.m.u 以上时测量每个收集器通道的基线，通常离有关质

量几个 a.m.u。从单一时间－内插净峰高度的循环，可提取一套净峰比。这些常常以十个扫描块的形式收集。围绕一套峰的循环扫描时间可通过测量块间而不是扫描内的背景和干扰而缩短。使用 5 s 测量、2 s 延迟的循环在大约 3 h 内收集 200 个扫描可给出 0.004%（2σ＝平均的 2 倍标准误差）内部统计精度。也就是说，围绕平均值的离散，该数据 95% 是可信的，正确结果位于平均值两边各 0.004% 的范围内。对于 $^{87}Sr/^{86}Sr$，这等同于 0.71000 ± 0.00003（2σ）。

在正常随机误差之外，偶尔信号增强或其他扰动在长时间的质谱测定中是不可避免的。一般认为将数据运行几次并从平均数中测试多于一定众数标准偏差（SD）的离群者是可行的。截去水平取决于数据量大小，因此仅有正常随机变化的离群者被剔除。在实践中，通常在二倍方差（2SD）与三倍方差（3SD）之间截去。

理想地，多收集器仪器能以“静态”模式分析同位素比值而不跳峰。然而，这也是有限的。首先，一定程度上根据离子束发射特征每个法拉第筒是一致的；第二，一定程度上每个法拉第筒放大器的增益能被校准。直到现在，对于 Sr 和 Nd 同位素分析，这些问题仍不容许静态分析获得高水平的分析精度。然而，静态分析的质量一直在稳定提高，并且在新的仪器上现在可得到非常高质量的数据。

（五）同位素稀释法

同位素稀释法一般认为是非常精确的含量测定中最高级的分析方法。该技术中，含有天然同位素的元素样品与稀释剂溶液混合，该稀释剂包含该元素已知浓度、人工富集了其中一个同位素，当已知量的两溶液相混合，产物的同位素组成（由质谱计测定）就可用来计算样品溶液中的元素浓度。正常地，所求的元素必须含两个或更多的天然产出的同位素，其中之一可在质量分离器上富集。然而，一些情况下，长寿命的人造同位素也可使用。

稀释剂的同位素组成必须由质谱计精确测定。该测定不能作分馏标准化，因为作为分馏监测没有已知的比值可用。因此，一般是几次长期测定，这些测定的平均中值看作是实际稀释剂的成分。稀释剂的浓度一般通过对标准溶液（天然同位素成分，其本身浓度由重量法计算出来）的同位素稀释法来测定。金属氧化物一般称重，但如果这些氧化物是吸湿性的（如 Nd_2O_3），那么精确称量要求称取部分金属铸块。

同位素稀释分析的简单实例是 Rb-Sr 定年中 Rb 含量的测定。天然的、稀释剂的、混合溶液的典型质谱如图 1-14 所示。

混合物中，每个同位素峰是稀释剂（S）和天然物质（N）的总和。因此：

$$\frac{^{87}Rb}{^{85}Rb} = R = \frac{moles87_N + moles87_S}{moles85_N + moles85_S} \qquad (1-18)$$

一个同位素的摩尔数等于元素的总摩尔数乘以该同位素丰度。如果天然溶液和稀释剂中 Rb 的总摩尔数以 M_N 和 M_S 表示，则

$$R = \frac{M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S}{M_N \cdot \%85_N + M_S \cdot \%85_S} \qquad (1-19)$$

这里%，指的是稀释剂和天然溶液中的同位素丰度。该方程以如下几步加以整理：

$$R(M_N \cdot \%85_N + M_S \cdot \%85_S) = M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S$$

$$R \cdot M_N \cdot \%85_N + R \cdot M_S \cdot \%85_S = M_N \cdot \%87_N + M_S \cdot \%87_S$$

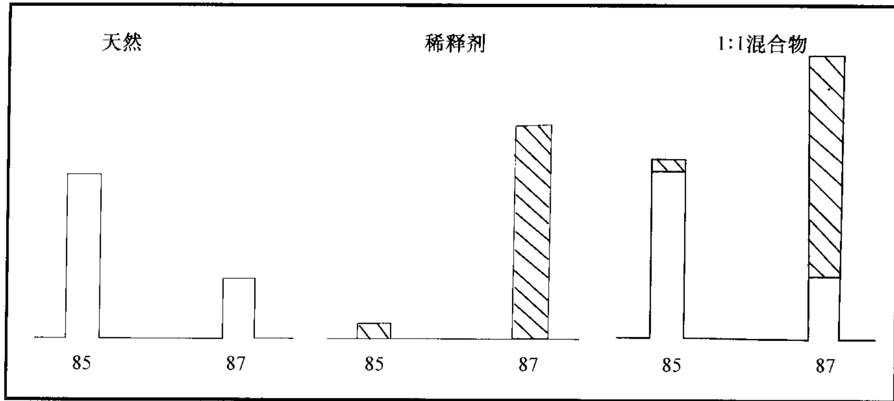


图 1-14　以铷同位素稀释为例的稀释剂（斜线区）天然离子束加合产生的混合峰
（据 Dickin，1995）

$$R \cdot M_N \cdot \%85_N - M_N \cdot \%87_N = M_S \cdot \%87_S - R \cdot M_S \cdot \%85_S$$

$$M_N(R \cdot \%85_N - \%87_N) = M_S(\%87_S - R \cdot \%85_S)$$

$$M_N = M_S \cdot \frac{(\%87_S - R \cdot \%85_S)}{(R \cdot \%85_N - \%87_N)} \qquad (1-20)$$

这里 R 是测得的同位素比值。

但是摩尔数＝摩尔浓度×质量，因此天然样品的摩尔浓度由下式给出：

$$M_N = \frac{(99.4 - R \cdot 0.6)}{(R \cdot 72.17 - 27.83)} \cdot \frac{wt_S}{wt_N} \cdot M_S \qquad (1-21)$$

摩尔浓度乘以原子量得到浓度：

$$Conc._N = At.wt_N \cdot \frac{(99.40 - R \cdot 0.6)}{(R \cdot 72.17 - 27.83)} \cdot \frac{wt_S}{wt_N} \cdot \frac{Conc._S}{At.wt_S} \qquad (1-22)$$

由于 Rb 仅有两个同位素，在测量$^{87}Rb/^{85}Rb$ 比值中不可能校正内部分馏。然而，在 Sr 的同位素稀释分析中，据$^{88}Sr/^{86}Sr$ 测量的分馏校正是可能的，这使得$^{84}Sr/^{86}Sr$（稀释剂 Sr/天然 Sr）的测量要精确得多。

假定充分高度富集（如 99.9%）^{84}Sr 的稀释剂，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值可由稀释的样品得出，而非分离分析。精确的校正稀释剂中微量的^{86}Sr、^{87}Sr、^{88}Sr 同位素显然取决于稀释剂同位素组成本身的精确测定。可贡献随机噪声信号对这些微量同位素的测定误差大体上不依赖于其含量。然而，稀释剂组成分析中的分馏误差直接与其含量成正比。这就是为什么被稀释样品的精确同位素测定（例如，$^{87}Sr/^{86}Sr$）只有使用高度富集的稀释剂才有可能达到。

对于 Pb，必须测定所有天然产出的同位素。因此，未稀释与被稀释样品分开测定是必要的，除非不稳定的人造同位素用来作稀释剂（如^{202}Pb 或^{205}Pb），但这些同位素制取困难。富集的^{206}Pb 质子轰击产生^{205}Bi，它是放射性的，半衰期为 15d。化学纯化后，让其衰变形成 Pb 的其他同位素低水平的^{205}Pb 稀释剂。

同位素稀释法是具有潜力的非常高精度的分析方法。然而，如果样品对稀释剂混合的比例远远小于 1，误差将变大（图 1-15）。一般认为同位素稀释的混合物中分析峰的天然

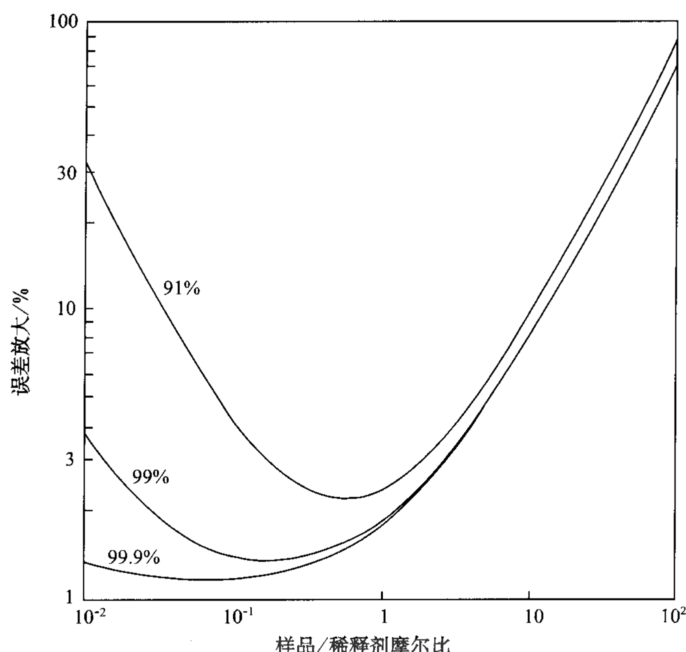


图 1-15　同位素稀释分析中作为样品/稀释剂总摩尔数函数的误差放大估计

（据 DeBievre 和 Debus，1965）

不同的曲线表示不同的稀释剂同位素富集百分数；与天然样品的混合为各占 50%

与稀释剂丰度比应接近 1。实际上，混合物的理想组成是天然与稀释剂之间的一半。然而，在同位素稀释分析中通常要求的最好分析精度是大约千分之一（0.1%），它比通常的 Sr 和 Nd 同位素比值测定中所达到的精度要低两个数量级。因此，明显非理想的稀释剂-天然混合物在通常情况下是可接受的。

同位素稀释法分析中惟一的其他误差源是样品与稀释剂溶液的不完全均一与称重误差。不完全均一可通过将样品溶液离心分离以检查是否有任何未溶物、重复溶解直到完全来加以克服。如果充分注意，包括使用非吸湿性的标准物质和天平校正，稀释剂溶液可校正到 0.1% 的精度。混合稀释剂（如 Sm-Nd、Rb-Sr）的使用可进一步消去样品中这些比值分析中的称样误差。结果是同位素稀释法的精度可容易超过 1%，如果必要可达 0.1%，与所有其他分析方法相比非常优越。

第三节　数 据 处 理

当一套相同年龄的同成因样品的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 对其 $^{87}Rb/^{86}Sr$ 作图时，理想情况下这些点应定义一条完美的直线，这条线就称为等时线。

对点的排列所拟合的直线称为“线性回归”。拟合的最佳途径之一是最小化数据点与由数据点所画的直线距离的平方和，因此，称之为最小二乘拟合。它包含迭代，因此，用计算器或计算机来完成。

简单线性回归程序中，一个坐标被定义为“无误差”，通过最小化另一个坐标上数据点的误差而计算出回归线（图 1-16a，b）。当误差以两个坐标的形式给出时，在等时线的拟合中，必须使用双误差回归（图 1-16c，d）。

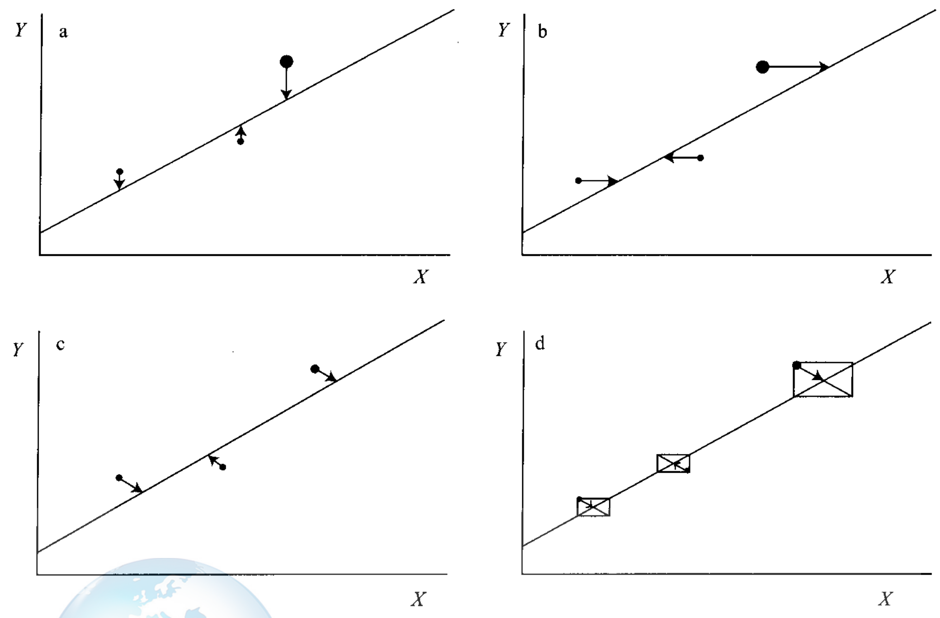


图 1-16　不同加权条件的最小二乘回归示意图

（据 York，1967）

a—X 轴的无限加权（所有误差在 Y 轴上）；b—Y 轴的无限加权（所有误差在 X 轴上）；c—X 轴对 Y 轴的固定加权；d—每个点的单独加权（与标准偏差的平方成反比）

在一些情况下从回归线到数据点的实际偏差等于或小于从实验误差中预期的偏差，所有的回归处理有效地给出了相同的等时线年龄和初始比值。在这些情况下，引起争论的是实验误差的给出方式。

理想地，以$^{87}Sr/^{86}Sr$和$^{87}Rb/^{86}Sr$为例。其分析误差应由测定几乎无限重复样的重现性来确定。由于这非常耗时，最佳的工作估计可能是标准样品分析的重现性。一个样品的内部分析精度几乎一定是误差低估的，因为其一般为重现性误差的 50%。对于$^{87}Rb/^{86}Sr$，给定精度必须包括样品称重误差、稀释剂校正等误差的估计以及质谱误差（同位素稀释法中）。

使用的某些回归程序提供了根据其测量精度权重每个数据点的可能性，当其趋向不稳定拟合时，有时可能是有害的。如果某一点具特别差的分析精度，在回归分析中给予较少权重。更好的方法是重新分析它。

一、误差相关的回归拟合

在通常的等时线分析中（如 Rb-Sr），两个坐标（同位素比与元素丰度比）的分析误差是有效不相关的。然而，在铅同位素测年法中，却不是这样。在普通的 Pb-Pb 定年中，发现由于在小的^{204}Pb峰上较大的分析误差和质量分馏的不确定性，在$^{207}Pb/^{204}Pb$和$^{206}Pb/^{204}Pb$之间具相关的误差。这两个相关线具有不同的斜率，并且非常小的 Pb 离子束时，分

析误差是重要的；通常质量分馏占主导作用。图 1-17 表示了 NBS981 标准数据具 0.94 的相关系数（Ludwig，1980）。

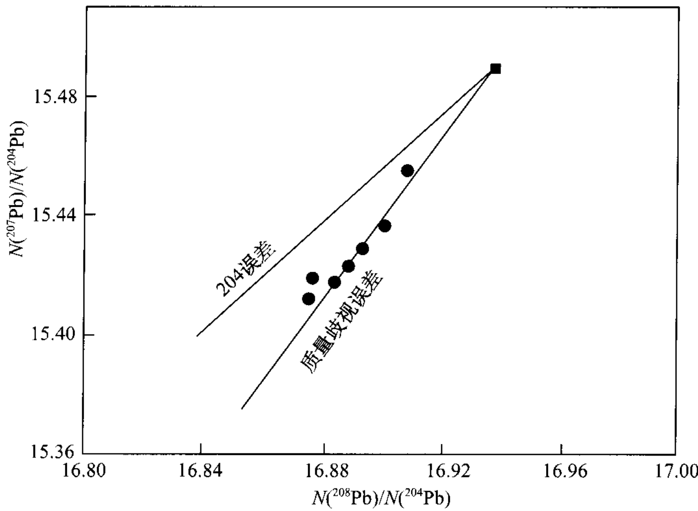


图 1-17　不同灯丝温度下以大离子束完成的 NBS981 标样 7 次分析的结果

（据 Ludwig，1980）

数据沿质量分馏线分布；实心方块为真实值

在 U-Pb 锆石测年中，误差可能表现出要强得多的相关。这是因为$^{206}Pb/^{238}U$ 和$^{207}Pb/^{235}U$ 主要归结为元素 U/Pb 比，它可能比$^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值的重现性要低 5 倍，甚至更多。这种差别来自于同位素稀释法中固有的分析误差与普通 Pb 校正误差。使用最小二乘法对相关误差的回归处理由 York（1969）和 Ludwig（1980）提出。Davis（1982）使用了另一种方法——“最大似然法”，并且表明两种方法使用测试数据得到类似的误差估计。

二、误差线

Brooks 等（1972）认为，对一套数据以超过实验误差离散拟合的一条线不是简单的等时线。他们提出以超实验误差或“地质”离散的 Rb-Sr 回归拟合应称为误差线，要以高度怀疑的态度来处理它们。这就引出了怎样知道地质离散存在的问题。

每个点对回归线的误差平方和（= 平方残差，York，1966）或者是 χ^2 和（Brooks，1972）除以其自由度（数据点数减 2）得到常用来表示离散的平均加权偏差平方(MSWD)。平均来说，如果数据点的离散正好等于由分析误差预期的，那么计算将得到 MSWD=1。数据点的过分离散将使得 MSWD>1；而数据点比由实验误差预期的小，则离散将使 MSWD<1。

由于输入程序的分析误差仅仅是误差估计，对这些 MSWD 的解释可能出现问题。对此问题，Brooks 等（1972）构筑了一张概率表（表 1-1）以从他们的 MSWD 值中来区分误差线与等时线。他们建立了判别准则，即如果平均 MSWD<2.5，数据形成的是等时线；如果 MSWD>2.5 则为误差线。遗憾的是该规则在随后一些年中被滥用，因为 Brooks 等（1972）的初始动机被误解。他们设置 MSWD=2.5 的门限，是为了对超过分析误差的

过度离散数据以 95% 的信度来排除误差线。这就相应于当 MSWD=2.5 时，该拟合只有 5% 的置信度为等时线。然而，许多研究者错误地假定如果 MSWD 小于 2.5 就高度置信，该等时线为真等时线（分析误差表示大部分或全部的年龄上的误差）。实际上，为了有高度置信，MSWD 必须接近 1，这些数据才代表真实等时线。

表 1-1　以 95% 的置信度指示为误差线的 MSWD

重复数	回归的样品数								
	3	4	5	6	8	10	12	14	26
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.22	3.07	2.98	2.91	<u>2.74</u>
20	4.35	3.49	3.10	2.87	<u>2.60</u>	2.45	2.35	2.28	2.08
30	4.17	3.32	2.92	<u>2.69</u>	2.42	2.27	2.16	2.09	1.89
40	4.08	3.23	2.84	<u>2.61</u>	2.34	2.18	2.08	2.00	1.79
60	4.00	3.15	2.76	<u>2.53</u>	2.25	2.10	1.99	1.92	1.70
120	3.92	3.07	<u>2.68</u>	2.45	2.18	2.02	1.91	1.83	1.61

注：下划线的数为刚超过 MSWD=2.5 的门限。　　（据 Brooks 等，1972）

因为随着分析误差的减小，误差线的数量不断增加，立即剔除误差线的建议现在还不行。因此，其他研究者一直在寻求根据年龄结果的误差将地质离散定量化。McIntyre 等

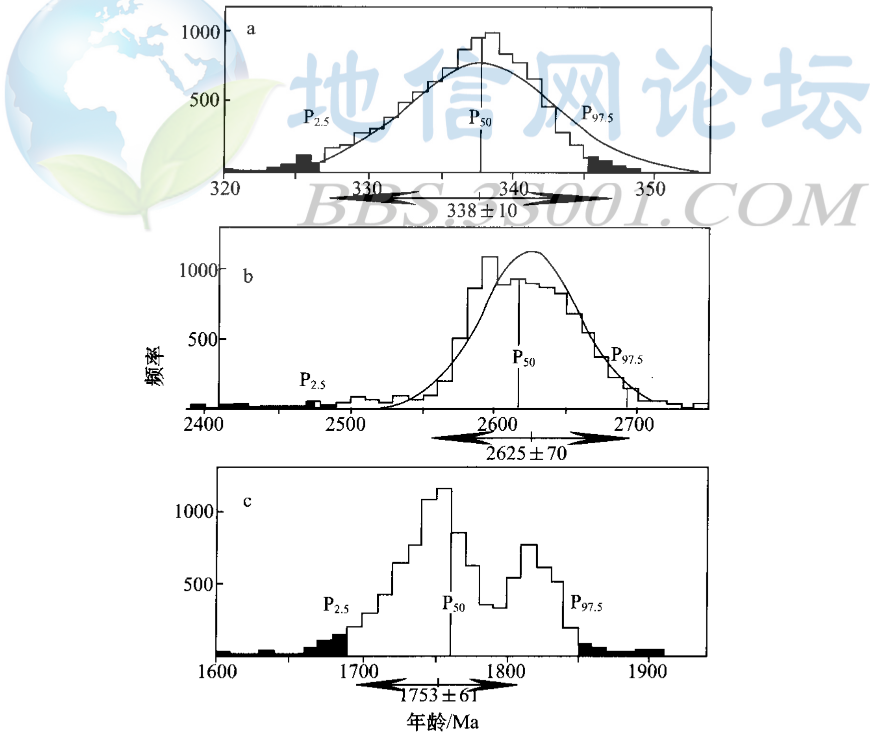


图 1-18　三套误差线数据 10000 次选择排列的频率分布

（据 Kalsbeek 和 Hansen，1989）

引导法年龄确定的 95% 置信度指示为 $P_{2.5}$ 和 $P_{97.5}$；

箭头代表由于分析误差扩大至 MSWD=1 的对称置信限

（1966）强调误差线的统计误差估计不可能有适当意义，除非误差的地质原因可以理解。

对于一套 MSWD>1 的数据如果给出有意义的地质误差估计，某种形式的误差扩大必定总是存在的，因为这是存在某种形式的过度离散的确定指示，仅有的不确定性就是这种过度离散是地质原因的还是分析原因的。York（1966）程序是处理过度离散的最常用方法，但它是可以不考虑地质过程和它们最终对误差贡献的任意过程。

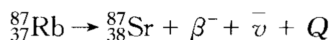
误差线的错误解释通常是由于未能适当地可视化数据及其所带来的误差的分布。这可通过使用图形来加以避免。使用等时线图的不同的图形评价方法将在 Rb-Sr 法中加以讨论。然而，另一种方法就是 Kalsbeek 和 Hansen（1989）的引导法。在该法中，一套误差线数据用计算机来分析以观察回归线的稳定性，对不同的点给予更大的权重。这种试验从该套数据的一个样品点的连续随机选择获得了成功，因此，该样品在大小上等于全套数据。一般发生的是几个点被多于一次选择，而其他点被删去。重复此过程几千次，就可建立起概率分布，它勾画出对一套数据中一定数据影响的最佳拟合线的稳定性。

如果地质误差是随机分布的，从一套数据得到的频数直方图应具对称（poisson）分布（图 1-18a）。然而，如果地质离散不均匀，误差线的概率直方图可能是偏态（图 1-18b）的或者甚至是双峰（图 1-18c）。因此，所依据的年龄也是值得高度怀疑的。因此该图代表等时线数据质量的最佳可视试验，且有助于避免有问题数据的错误解释。



第二章　Rb-Sr 法

铷，第一主簇碱金属之一，有两个天然产出同位素：^{85}Rb 和 ^{87}Rb。其丰度分别为 72.17% 和 27.83%。这些数据所得到原子丰度比为 $^{85}Rb/^{87}Rb = 2.593$。该比值在地球、月球及大多数陨石中，由于太阳星云的均一化作用是恒定的。^{87}Rb 具放射性，通过放出 β 粒子和反中微子衰变成稳定的 ^{87}Sr。衰变能作为动能由这两个粒子分享。



$$^{87}_{37}Rb \rightarrow ^{87}_{38}Sr + \beta^- + \bar{\nu} + Q$$

Neumann 和 Huster（1974）测定了厚度低至 1μm 的 Rb 膜并外推至零厚度时，导出 ^{87}Rb 的半衰期为（48.8±0.8）Ga，相当于衰变常数为 $1.42 \times 10^{-11} a^{-1}$。

测定 Rb 衰变常数的另一种途径是用具更可靠衰变常数的其他定年法已测定过年龄的地质样品测年。该方法的缺点是它包括有地质不确定性，如是否所有的同位素系统均在相同时间封闭并一直保持封闭？然而，对直接的实验室测定，它提供了一种有效的检验。

在最近 30 年期间，地质年龄计算中使用的衰变常数值在 $1.47 \times 10^{-11} a^{-1}$ 与 $1.39 \times 10^{-11} a^{-1}$（$t_{1/2} = 46.8 \sim 50.0$Ga）间变化。现在使用的 $1.42 \times 10^{-11} a^{-1}$ 值为国际公认值（Steiger 等，1977），但也可能还得修改。例如，球粒陨石非常精确的 U-Pb 和 Rb-Sr 等时线，如将 ^{87}Rb 的衰变常数减少到（1.402±0.008）$\times 10^{-11} a^{-1}$，等同于半衰期为（49.4±0.3）Ga，两者才能相吻合。

第一节　火成岩定年

岩石或矿物中从 t 年前形成以来由 ^{87}Rb 衰变产生的 ^{87}Sr 子体原子的数目通过代入一般衰变方程（式（1－10））得到

$$^{87}Sr = ^{87}Sr_I + ^{87}Rb(e^{\lambda t} - 1) \qquad (2-1)$$

这里 $^{87}Sr_I$ 是开始时存在的 ^{87}Sr 原子数。然而，要精确测定一给定核素的绝对值是困难的。因此，更为方便的是将该数转化为都由 ^{86}Sr（它不由放射性衰变产生，因此，随时间保持恒定）相除的同位素比值。因此，可以得到

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_P = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_I + \frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (2-2)$$

现今的 Sr 同位素比值（P）由质谱计测定，$^{87}Rb/^{86}Sr$ 原子比从 Rb/Sr 质量比计算得到。如果初始比 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_I$ 已知或能估计出，在遵守从时间 t 到现在以来系统对 Rb 和 Sr 的活动性一直保持封闭的假设条件下，那么 t 就可测定出来。

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left\{1 + \frac{^{86}Sr}{^{87}Rb}\left[\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_P - \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_I\right]\right\} \qquad (2-3)$$

一、等时线图

考察方程（2－2）表明它等同于一条直线方程：

$$y = c + mx \tag{2-4}$$

这就导出了由投点$^{87}Sr/^{86}Sr$（y）对$^{87}Rb/^{86}Sr$（x）作图处理 Rb-Sr 数据的一种新方法。截距（c）就是系统的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值。在该图上，具有相同年龄和初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的一套同岩浆矿物形成一条称之为“等时线”的直线。该线斜率，m（$= e^{\lambda t} - 1$），就可得到这些矿物的年龄。如果其中一个矿物非常贫 Rb，那么由该矿物可直接得到初始比值。否则，初始比值由可用数据点的最佳拟合线外推到 y 轴得到（图 2-1）。因为 $\lambda^{87}Rb$ 是这样小，地质上年轻的岩石，其斜率可以非常精确地由 λt 近似。此近似对较短半衰期的核素（如 K 和 U）是不适用的。

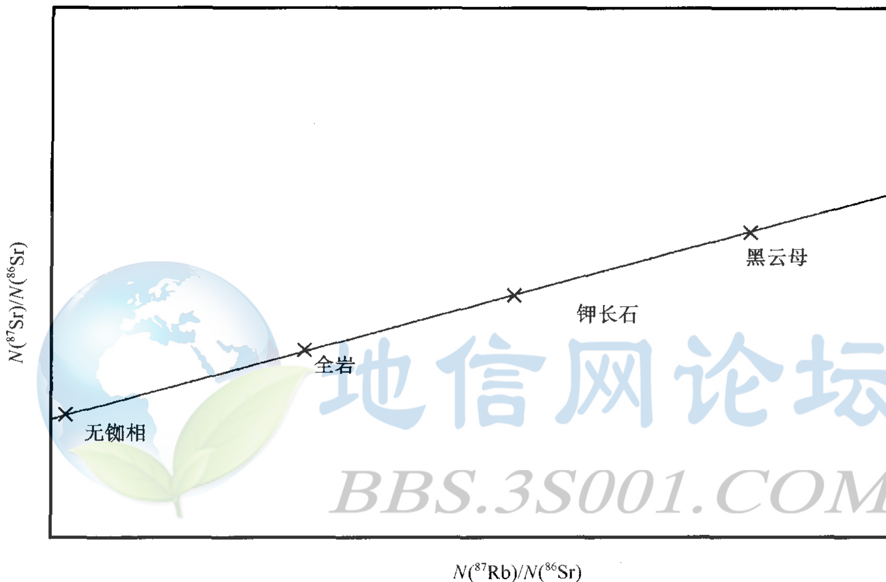


图 2-1　一套同源岩浆矿物的 Rb-Sr 等时线示意图
（据 Dickin，1995）

作为单矿物的另一种方法，Rb-Sr 法的另一个发展就是同成因全岩样品套的分析。为了有效，全岩样品套在实际矿物含量上必须具有变化。如样品显示 Rb/Sr 比值有一定变化范围，而不至于在初始 Sr 同位素比值上有任何变化。实际中，完全的初始比值均一化可能没有达到，尤其在具有混合岩浆源的岩石中。然而，如果 Rb/Sr 比值充分散布开，任何初始比值的变化就可以被清除，因此就可得到精确的年龄。

等时线年龄的图形计算在 20 世纪 60 年代通过最小二乘回归方法的应用而被替代，但等时线图对评价数据点沿等时线的分布状况仍非常有用。

二、喷发等时线

如果熔融产生于平衡条件下，原始基性岩浆应继承其地幔源的同位素成分。Tatsumoto（1966）首先提出，依据 U-Pb 数据，原始基性岩浆也应继承其地幔源的母体/子体比。如果采集不同源区元素和同位素组成的不同岩浆批次的样品，那么有可能导出“等时线

套”喷发。从其斜率可得到它们从这些源区被孤立的时间。Sun 和 Hansen（1975）用碱性洋岛玄武岩中的 Rb-Sr 系统对该概念进行了检验。

14 个不同洋岛玄武岩的平均成分位于一条等时线图上（图 2-2）。数据相当离散，但形成一条斜率年龄为大约 2Ga 的正相关线。单个的洋岛也可形成一条正斜率的排列，但通常更离散。Sun 和 Hansen 将这种正相关归结为对地幔不均一性的 Rb/Sr 比值与同位素组成间的正相关。认为表面年龄代表自那时地幔域与对流地幔相隔离的时间。Brooks 等（1976a）将其称为“地幔等时线”。

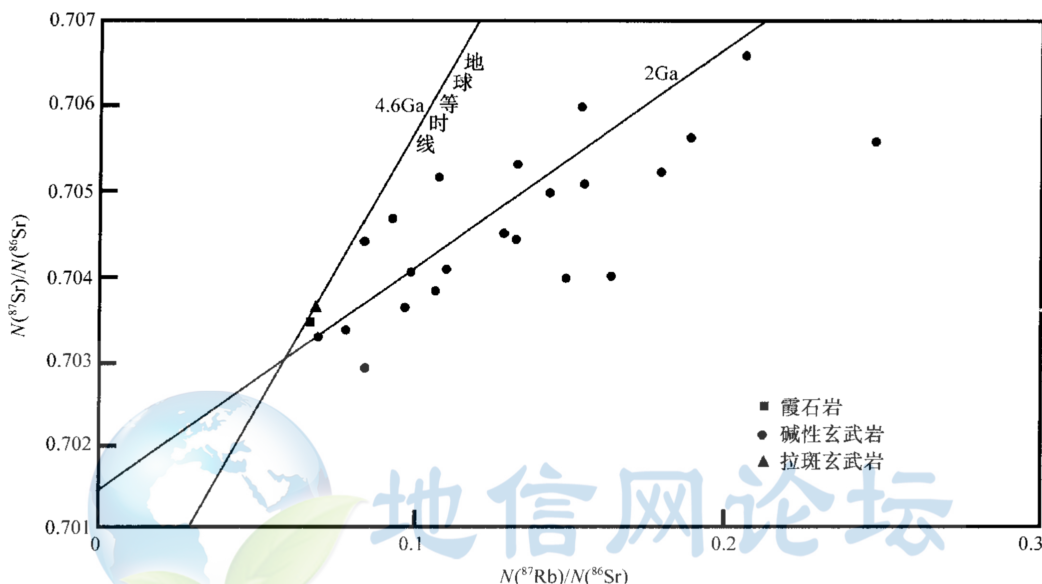


图 2-2　来自洋岛年轻的大洋火山岩（大部分为碱性玄武岩）的 Rb-Sr 等时线
（据 Sun 和 Hansen，1975）

地幔等时线的概念由 Brooks 等(1976b)扩展到大陆火成岩。因为这些火成岩常是古老的(不像大多数海岛玄武岩),在对 Rb/Sr 比值作图前有必要将测得的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值校正到岩浆作用时它们的初始比值(图 2-3)。因此,Brooks 等将这种图称为“假等时线”图。他们列出了从大陆火山和深成岩套中其数据点具有粗略线性排列的 30 个例子。该工作存在的争议是,Brooks 等否认假等时线是地幔来源的基性岩浆被地壳污染产生的混合线的可能性,而认为他们测定了在大陆岩石圈中建立了不同 Rb/Sr 比值地幔域的地幔分异事件的年龄。

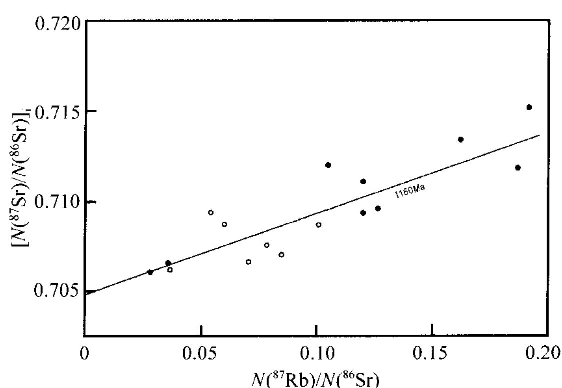


图 2-3　来自苏格兰东北的 Arnage(空心圆)和 HaddoHouse(实心圆)的石英和橄榄苏长岩的假等时线
(据 Brooks 等,1976b)
得到喷发前 1160 Ma 的视年龄

地幔等时线模式的基本假设是，在岩浆上升进入地壳中时既没有同位素比值，又没有元素比值的扰动。然而，一般认为这种假设并没有充分的可靠性来保证这些年龄就是喷发等时线。例如，苏格兰东北的 Haddo House 苏长岩，已知包含泥质捕虏体。因此，这种排列必定表明了地壳同化作用。另一个假等时线的例子是，苏格兰西北的下第三纪熔岩（Beckinsale 等，1978）可归结为熔浆中斜长石分馏，导致 Sr 亏损，随后被地壳污染（图 2-4）。地幔等时线模式的破坏也可由地幔源低程度的熔融引起超不相容元素 Rb 与中等不相容元素 Sr 之间的分馏。因此，只有同位素 - 同位素地幔等时线（如由铅同位素系统所提供的那些）才能可靠地解释为地幔分异事件年龄。



图 2-4　苏格兰西北 Mull 小岛上第三纪熔岩的假等时线图

（据 Beckinsale 等，1978，修改）

指示喷发前 68 Ma 的视年龄；箭头说明了分馏混合模式

三、陨石年代学

陨石一直是大量 Rb-Sr 定年研究的主题，但是对陨石最重要的一些 Rb-Sr 结果是初始比值测定。初始比值测定的意义是，既作为地球 Sr 同位素演化的参考点，又作为估计相对于太阳系天体凝聚时间的模式年龄的工具。

第一个精确的陨石初始比值是由 Papanastassiou 和 Wasserburg（1969）对玄武质无球粒陨石测定得到的。这些比值不同于球粒陨石所表现出的从太阳星云增长后的分馏证据。然而，它们可能没有参与产生铁陨石的行星全部分馏过程。它们低的 Rb/Sr 比值是由于自分异后仅仅产生有限的放射成因 Sr 的结果，因此，有可能测定出精确的初始比值。

为了进行此测定，Papanastassiou 和 Wasserburg 从 7 个不同的玄武质无球粒陨石分析全岩样品，得到分析误差之上无任何过度离散的等时线（图 2-5）。使用老衰变常数（$\lambda = 1.39\times10^{-11}a^{-1}$）计算出的年龄为（4.39 ± 0.26）Ga。0.69899 ± 5 的初始比值被 Pa-

panastassiou 和 Wasserburg 定义为“玄武质无球粒陨石最佳初始值”或 BABI。该值代表着其他陨石初始比值可以对比的基准。Birck 和 Allegre（1978）用 Juvinas 和 Ibitira 分离的单矿物重复了此分析，得到一致的初始比值，但年龄得到改进，为（4.57±0.13）Ga（相同衰变常数）。然而，由于后期扰动，对其他无球粒陨石不可能得到 Rb-Sr 矿物等时线。

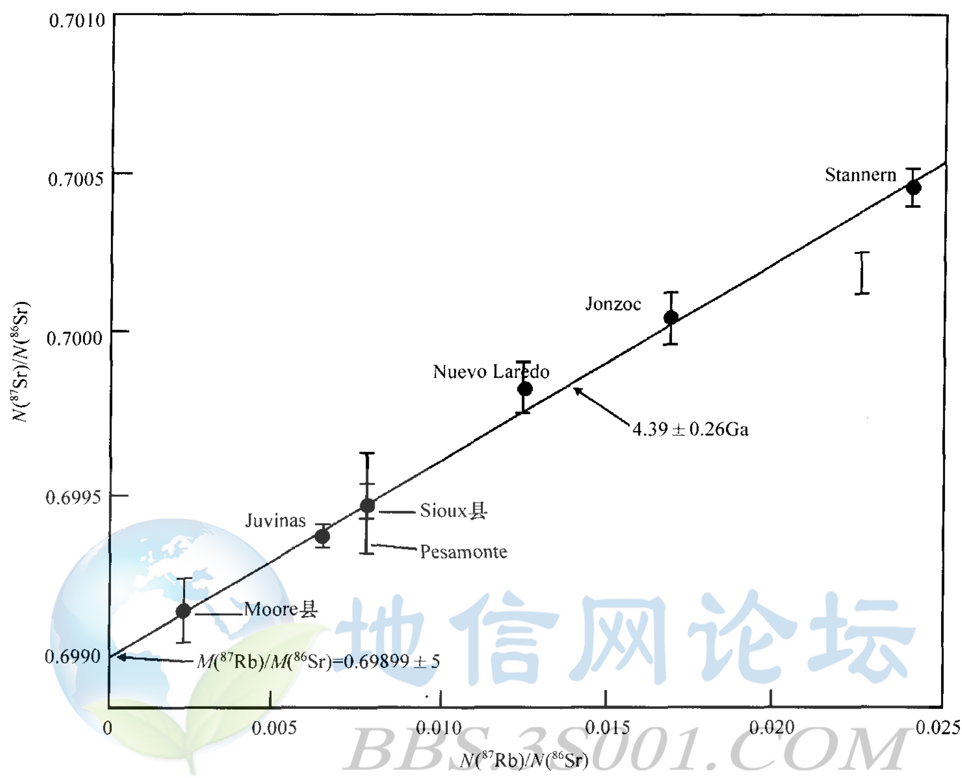


图 2-5　玄武质无球粒陨石全岩样品的 Rb-Sr 等时线

（据 Papanastassiou 和 Wasserburg，1969）

初始比值（BABI）为 0.69899

球粒陨石由于它们具比玄武质无球粒陨石高得多的 Rb/Sr 比值，精确的初始比值测定还存在问题。然而，通过分离出低 Rb/Sr 比值的磷酸盐矿物，Wasserburg 等（1969）与 Gray 等（1973）测定出 Guarena 与和平河球粒陨石的良好初始比值。Gray 等通过分析 Angra dos Reis 无球粒陨石（ADOR）的总成分和 Allede 碳质球粒陨石中的贫 Rb 包体也测定了精确的初始比值。

这些初始比值通过假定太阳星云均一的 Rb/Sr 比值（Papanastassiou 和 Wasserburg，1969）就可换算成陨石凝聚的相对年代（图 2-6）。因为它们取决于源区（太阳星云）的假定成分，其结果仅为模式年龄。如果它并不是作为均一库演化，其年龄将变得无意义。太阳星云中 Rb/Sr 比值的估计主要是依据已有的太阳光谱测量，得到其值为 0.65。它能在 4 Ma 内使 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 增加大约 0.0001。如果太阳星云中 Sr 同位素比值存在不均一性，Allede 数据表明，它是太阳系中已知的最老天体，它先于玄武质无球粒陨石的凝聚大约 10 Ma（图 2-6）。类似地，Angra dos Reis 无球粒陨石的模式年龄比 BABI 大约老 5 Ma。相同

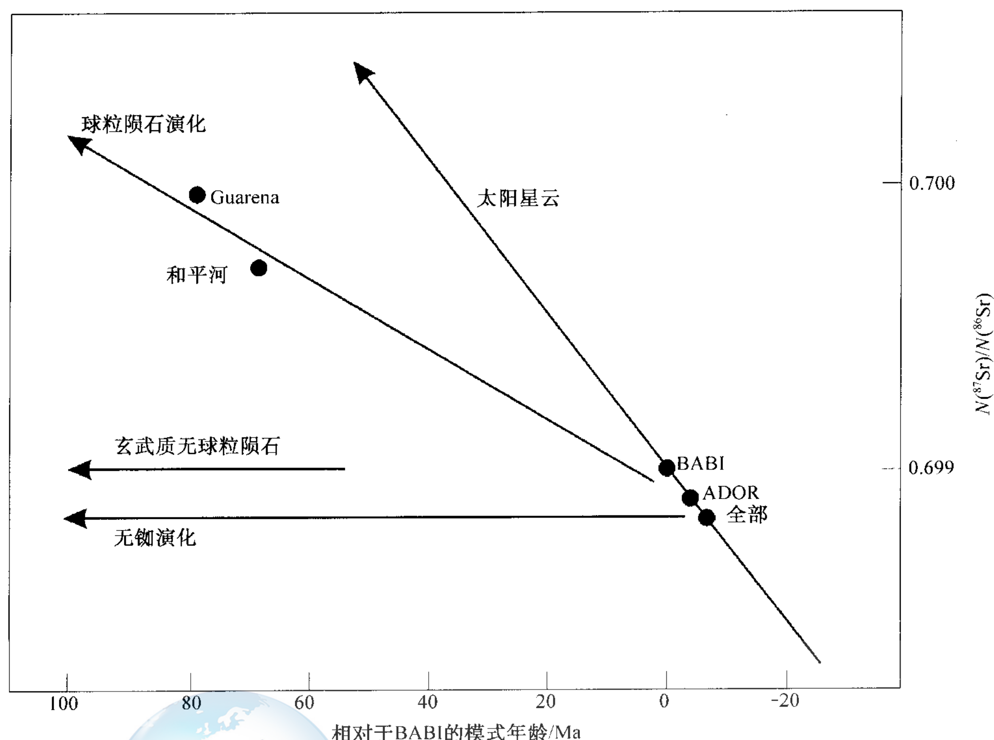


图 2-6 依据主要库中假定的 Rb/Sr 比值所选陨石初始 Sr 同位素组成对凝聚或分异-变质作用的模式年龄图解
（据 Gray 等，1973）

模式对 Guarena 与和平河球粒陨石高初始比值的应用意味着从太阳星云中不适当的较晚凝聚。因此，Gray 等将这些解释为球粒体内矿物相间由 Rb 和 Sr 再分配产生的变质年龄。因为玄武质无球粒陨石和 ADOR 本身明显是行星分异的产物，人们可能会问该总模式年龄是否真实指示分异和变质作用时间，而不是凝聚作用时间？

第二节　变质岩定年

一、开放矿物系统

矿物和全岩 Rb-Sr 系统对变质事件的响应可能是不同的。由 Rb 衰变产生的 ^{87}Sr 在富 Rb 矿物中占据不稳定晶格，如果受到热冲击（即使强度在熔融温度之下）趋向于迁出晶格。然而，在岩石中流体保持静态，从云母、钾长石这类富铷矿物中释放的 Sr 将趋于被最近的能容纳 Sr 的矿物（如斜长石、磷灰石）吸收。

使用全岩分析来检查扰动矿物系统的变质事件的想法最初由 Compston 和 Jeffery（1959）构思。该模式由 Fairbairn 等（1961）在同位素比值对时间的图（图 2-7）上进行了图示说明。岩石在时间 t_0 形成后，不同的矿物沿着不同的增长线运动，直到它们在时间 t_M 时由热事件被均一化。随后同位素演化再一次继续沿不同的增长线到现在（t_P）。该模式中单个矿物在变质作用中属开放系统。因此，当每个矿物再次成为封闭系统时，由矿

物等时线得到从热事件开始的冷却年龄。然而，一定最小范围的全岩在热事件中有效保持封闭，并可用来测定该岩石的初始结晶年龄。

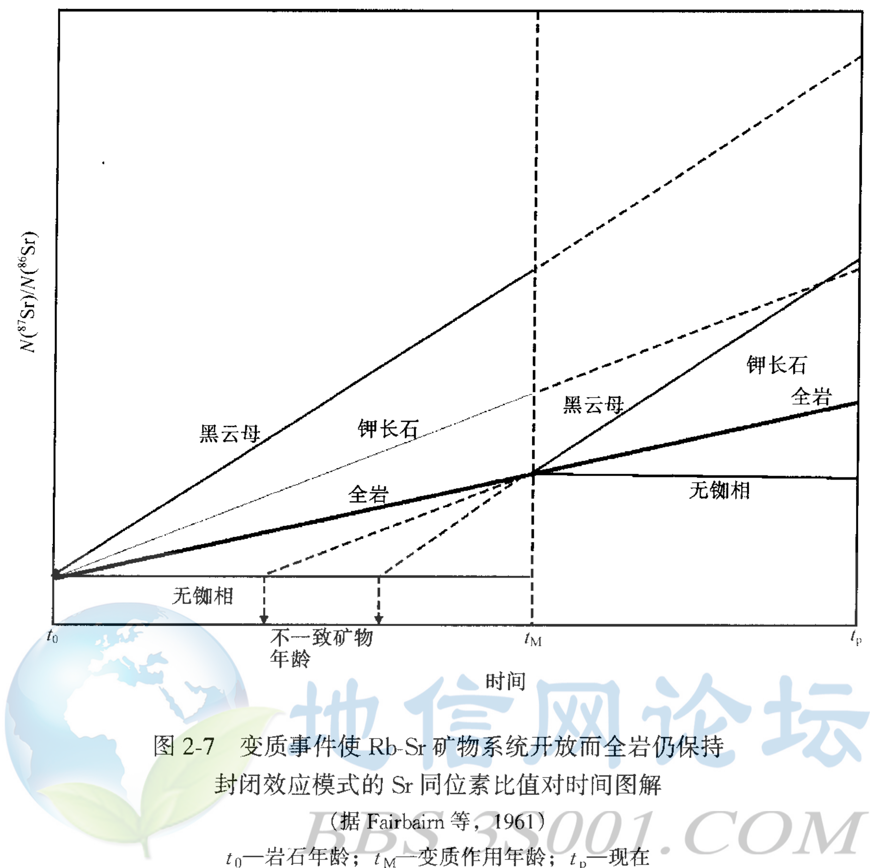


图 2-7　变质事件使 Rb-Sr 矿物系统开放而全岩仍保持封闭效应模式的 Sr 同位素比值对时间图解

（据 Fairbairn 等，1961）

t_0—岩石年龄；t_M—变质作用年龄；t_p—现在

变质作用对矿物和全岩系统的影响也能在等时线图上加以说明（图 2-8，Lanphere 等，1964）。全系统起始于水平线。随后同位素沿近垂直的平行路径（由于 y 轴坐标的极端放大）演化。在热事件作用过程中，同位素比值均一至全岩值。如果这仅涉及^{87}Sr，那么将会产生垂直方向变化。然而，图 2-8 所示的复杂性可能还涉及到有限的 Rb 再活化。富 Rb 矿物趋向于遭受一些 Rb 丢失，而贫 Rb 矿物可能由富 Rb 蚀变产物的增长被污染，导致一定程度不可预测的变化方向（R）。热事件之后，全岩演化继续其固有方向，而矿物系统则构成一条等时线，其斜率得出变质作用年龄。

由 Wetherill 等（1968）对巴尔的摩片麻岩（图 2-9）的研究提供了同一岩体的全岩和矿物分析测定深成和变质作用的实例。几个矿物等时线都得到大约 290 Ma 的年龄，被解释为与 Appalachian 造山运动相伴的同位素均一化后的矿物系统封闭时间。对矿物等时线数据点的良好拟合是变质事件中矿物尺度上达到完全同位素均一化的证据。相反，全岩样品给出的等时线其斜率对应于 1038 Ma。这被解释为片麻岩的火成岩前身的结晶时间。然而，更近的研究表明，即使是全岩 Rb-Sr 系统在变质作用过程中也可以是开放的。因此，巴尔的摩片麻岩 1038 Ma 的年龄另一种解释是代表高级变质作用后 Rb-Sr 全岩系统的封闭年龄。更多实例的全岩开放系统将在下面加以讨论。

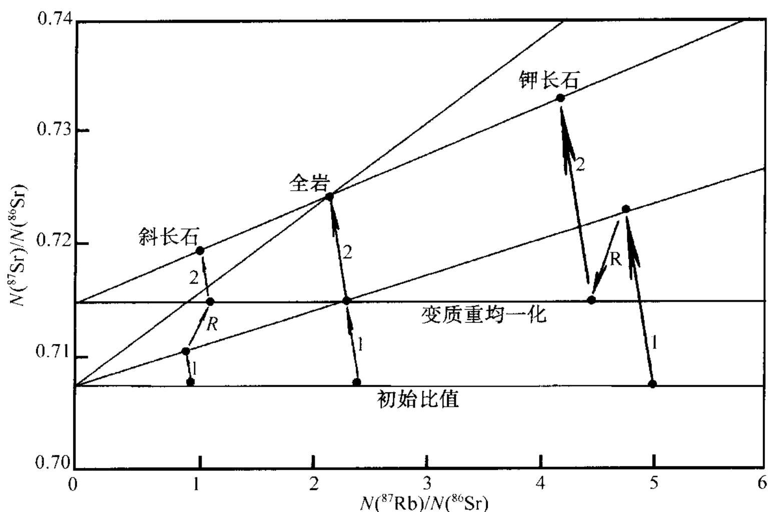
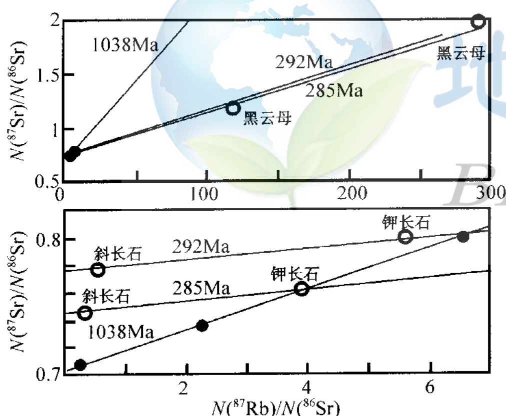


图 2-8 部分扰动的矿物-全岩等时线的假定行为

（据 Lanphere 等，1964）

演化线：1—火成岩从结晶到变质作用的期间；2—从变质作用到现代的时间；

R—变质再均一化



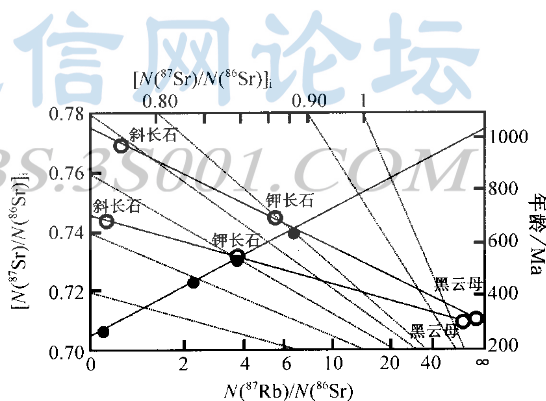


图 2-9 由 Rb-Sr 全岩系统（实心圆）和矿物（空心圆）确定的巴尔的摩片麻岩 1038 Ma 的深成年龄与 285～292 Ma 变质年龄的 Rb-Sr 数据

（据 Provost，1990）

二、封闭温度

在区域变质事件的热脉冲中 Rb-Sr 矿物系统被打开后，必定再次迎来矿物系统对元素活动性再次封闭的时间。通过测定不同矿物系统的封闭温度，Rb-Sr 年龄给出关于变质地体冷却历史的信息。这由 Jager 等（1967）和 Jager（1973）在对欧洲中部阿尔卑斯的工作中首先揭示出来。

Jager 等发现在围绕中阿尔卑斯外部的低级变质岩中，海西期的 Rb-Sr 年龄（>200 Ma）在黑云母和白云母中都得以保持。以黑硬绿泥石出现为特征的较高变质级（Jager 等

认为等同于 300±50℃ 的温度），仅测得 35～40 Ma 的黑云母 Rb-Sr 年龄。Jager 等认为这些较年轻的黑云母 Rb-Sr 系统在 Lepontine 变质作用的高峰时呈开放状态。他们认为，使黑云母在变质作用峰期开放的 300℃ 的温度，对应于更高峰温度（如在中部十字石等变质级内，>500℃）后，又经过了几个百万年，时钟重新启动。换句话说，Jager 等的结论是黑云母 Rb-Sr 系统的封闭温度为 300±50℃。

由稍外于十字石－绿泥石边界的白云母 Rb-Sr 年龄的首次重新启动，类似地限定白云母（白云母和多硅白云母）的封闭温度于（500±50)℃（Purdy 等，1976)。然而，不像黑云母，白云母在封闭温度之下可经历初始结晶。因此，即使是从阿尔卑斯低级变质的外带也获得低至 35～40 Ma 的年龄。这些年龄被认为代表着变质作用峰期新云母的增长。这使得白云母对于研究后造山冷却过程比黑云母成为更不可靠的工具。

Jager 等（1967）从中阿尔卑斯的 Simplon 和 Gotthard 地区获得了 12～16 Ma 的黑云母年龄。该结果平均比共生的白云母年轻 8 Ma。首先在白云母和黑云母封闭温度之间（200℃）的年龄差导致在 500 与 300℃ 间的冷却速率为大约 25℃/Ma。第二，在 300 到 0℃（现今平均表面温度）间黑云母年龄给出的冷却速率为 20～25℃/Ma。这些结果除以估计的地热梯度（25～40℃/km）对中阿尔卑斯可计算出抬升速率在 0.5～1.0 km/Ma 之间，它可很好地与大地测量获得的 0.4～0.8mm/a 的现代抬升速率相对比。对过去抬升速率的更新计算要综合使用 Rb-Sr、K-Ar 和裂变径迹冷却年龄。

封闭温度也能根据体扩散过程的温度依赖关系的计算加以测定（Dodson，1973；1970)。理想地，Rb-Sr 系统的封闭代表着从 Rb 和 Sr 的完全活动到完全不活动的瞬间过渡。在快速冷却的火成岩体中，结晶过程非常近似于此理想态。然而，在缓慢冷却的区域变质体中从高温的放射成因 ^{87}Sr 由扩散从晶格中逃逸与由 Rb 衰变产生得一样快，到 ^{87}Sr 的逃逸可忽略不计的低温条件的连续过渡（图 2-10)。在此系统中，黑云母这类矿物的表面年龄❶ 相应于低温 ^{87}Sr 增长线的线性外推至 x 轴。矿物视年龄时的系统温度定义为矿物的封闭温度（Dodson，1973)。该封闭温度依赖于冷却速率，因为冷却越缓慢，子体产物可能出现部分丢失的时间就越长，视年龄就越低（图 2-10)。

如果一个矿物与能移去放射成因 Sr 的流

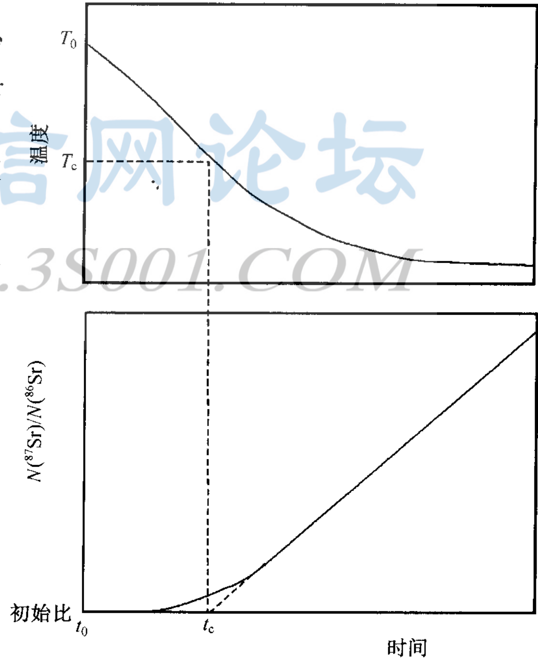


图 2-10　表示区域变质事件的矿物冷却过程中温度和 Sr 同位素比值随时间变化的示意图

（据 Dodson，1973）

T_0—峰值变质温度；T_c—封闭温度；t_c—表面封闭年龄

❶ 表面年龄，又称为视年龄、表观年龄，指由同位素定年获得的绝对年龄，但地质意义未确定。

体相接触，那么^{87}Sr的丢失速率取决于穿过一定大小晶格的体扩散率。以黑云母为例，这种扩散以平行于解理面占绝对优势而不是垂直解理。假定服从阿伦尼乌斯定律，Dodson（1979）对 0.7 mm 直径的黑云母 Rb-Sr 系统计算出的封闭温度（冷却速率为 30℃/Ma）为 300℃。这是依据黑云母中氩扩散的实验研究得出来的，因为两个元素被认为在晶格中具类似的扩散行为。

由于流体使 Sr 活化易受影响增加了 Sr 封闭温度解释的复杂性。这种问题对于氩并不存在，因为它是惰性气体。因此，氩对“热年代学”的研究是更为可靠的工具。例如，Harrison 等(1985)认为氩的封闭温度是不依赖于颗粒大小的。因为它以半径为大约 0.2mm 的小域扩散控制。他们也测定了类似于 Dodson 计算的黑云母中氩的实验封闭温度。因此，这种有力的证据现在可以反过来支持 Jager 原来提出的黑云母 300℃的封闭温度。

三、全岩开放系统

在 20 世纪 60～70 年代期间，Rb-Sr 全岩法被广泛用于火成岩结晶年龄的测定。但是在 80 年代由于全岩开放系统行为的证据确凿，而失去了信度。例如，变质地体中的 Rb-Sr 等时线能得到好的线性排列，然而其斜率却是原岩与变质年龄的无意义的平均。此问题可能是为了最大化 Rb/Sr 比值范围，需要在相当大的地理范围内取样引起的。挪威南部 Arendal 紫苏花岗岩提供了一个良好实例（Field 等，1979a、b）。

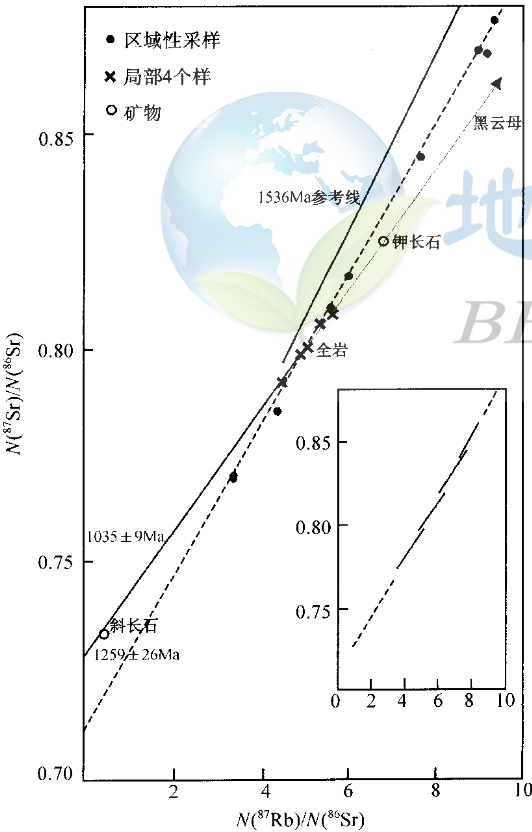


图 2-11　由一系列与分离出的矿物具相同斜率的梯形排列的局部等时线构成的挪威 Arendal 紫苏花岗岩虚构的 1259 MaRb-Sr 区域“等时线”（据 Field 和 Raheim，1979b）

在几平方千米的范围内从 Arendal 紫苏花岗岩各个出露点采集了 8 个全岩样品。它们主要得到大约为 1540 Ma 和 1060 Ma 的两组年龄。Field 和 Raheim（1979a）将较老的年龄解释为高级紫苏花岗岩矿物的形成时间，较年轻的确定了随后低级事件的年龄。这有可能与穿过该区与不规则分布的窄裂隙有关的轻微矿物蚀变得到证实。该较轻年龄的重新启动事件落在该区未变形的花岗岩岩席（1063±20）Ma 的误差范围内。

为了证明轻微扰动对片麻岩区区域采样的影响，Field 和 Raheim（1979b）在 1km^2 的范围内采集了 8 个样品。数据（图 2-11）形成一条视年龄为（1259±26）Ma 的良好线性排列。其 MSWD 值为 1.58，表明围绕回归线的数据离散可能由分析误差引起，但是还没有地质证据证明该事件的存在。因此，Field 和 Raheim 将线性排列归结为其斜率相应于重新启动年龄（由 1035 Ma 的矿物等时线决定）的紧密分布的梯形排列。因为每个地点的 Rb/Sr 比值变化范围小（如地点 4，

图 2-11)，位于每条次级等时线上的样品并不与虚构的复合“等时线”偏离很多。因此，可以得出结论：在 Rb-Sr 系统有扰动的地区，在得出区域地质年代解释之前，为了了解有关组分的活动性，有必要作详细的采样研究。

在细粒酸性火山岩中，即使是较低级的变质作用，也可发生全岩开放系统的行为。酸性火山岩因为与沉积地层呈整合接触，它们对地层柱绝对年龄的校正引起研究者的注意。它们趋于巨大的和可变的 Rb/Sr 比值，因此得到好的等时线。然而，经验表明它们特别易于丢失放射成因 Sr。英格兰北部 Stockdale 流纹岩提供了一个好的实例。

Stockdale 流纹岩为细粒、带状流动熔岩，产于奥陶系的最上部，认为其生物地层误差小于 0.5 Ma。Gale 等（1979）测定了 16 个点的全岩等时线，得到 MSWD = 1.92 的 (421 ± 3) Ma（2σ）年龄。他们认为，由于数据点相对较少，该 MSWD 值可归结为实验误差。因此，421 Ma 可能代表该熔岩的喷发时间。然而，如果该年龄是正确的，将要求对由其他方法确定的奥陶纪年表作大量修改。

McKerrow 等（1980）认为，因为 Stockdale 流纹岩层位于具有与该熔岩其他部分 (421 Ma) 相同年龄（424 ± 18 Ma）的 Shap 花岗岩接触带内，全组在喷发和随后的埋藏过程中可能被某热液事件扰动。Compston 等（1982）寻求由熔岩喷发〔从 McKerrow 等 (1980) 估计在 440 Ma〕后的重新启动事件年龄来解释分析误差之上的过度离散。

一条理想的等时线将意味着完全重新启动，但明显这并没有出现。在 395 Ma（Shap 花岗岩的侵入年龄）前的同位素比值在假等时线上作图（图 2-12）可评估喷发后事件引入的离散。Compston 等发现如果去掉具有最高 Rb/Sr 比值的 4 个样品及另一个具有异常高锶含量的样品（5 号），那么所有其他样品紧密位于 440 Ma 的参考线。事实上，通过其中 10 个点的回归得到最小（430 ± 7）Ma 的年龄。他们注意到 4 个采样点中的每一地点计算出的等时线得到比综合数据低的 MSWD 值。该证据告诫我们综合数据并不适合构筑单

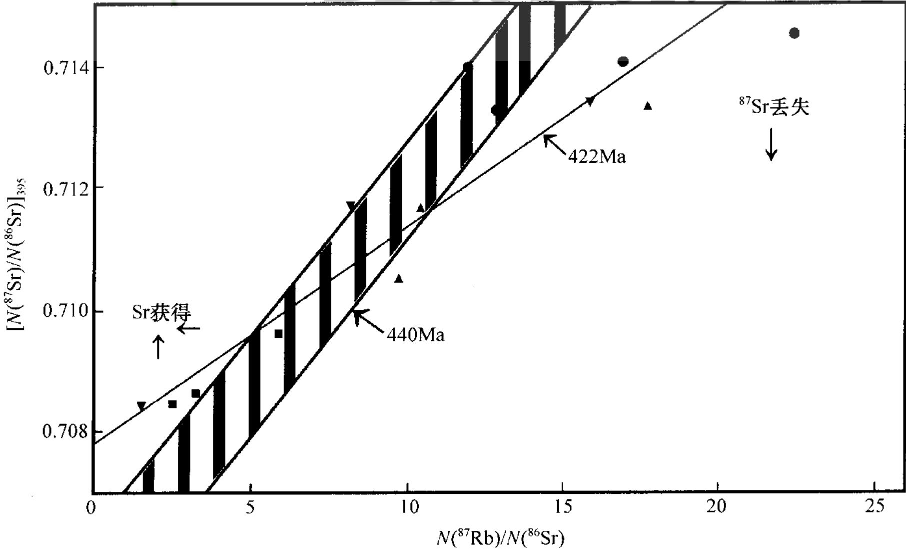


图 2-12　英格兰北部 Shap 花岗岩侵位时(395 Ma 前)Stockdale 流纹岩的 Rb-Sr 假等时线图

（据 Compston 等，1982）

竖线区以外的样品表明可能具 Sr 开放系统行为；不同的采样点以不同的符号加以区分

根等时线，尽管具有诱人的精确结果。Compston 等对 4 条局部等时线加权平均得到 (412±7) Ma 的年龄并解释为流纹岩的热液蚀变时间。目前 Rb-Sr 证据标识一个 412 Ma 的真实事件的年龄。众多环境中开放的 Rb-Sr 系统证据令人怀疑 Rb-Sr 等时线法可作为火成岩结晶的定年工具，由其他方法如锆石 U-Pb 法（第五章第二节）来完成更为有效。因此，我们将检查沉积岩定年 Rb-Sr 法的有效性。

第三节　沉积岩定年

沉积岩沉积时间的绝对年龄是非常重要的，但确定起来又是非常困难的。精确的定年取决于同位素时钟的完全重新启动。因此，沉积岩的 Rb-Sr 定年有赖于在该岩石中 Sr 同位素系统在沉积或早期成岩阶段达到均一化，并随后保持系统封闭直到现今的假设。然而，我们将看到这两个要求可能是相互排斥的。

原理上，沉积岩依其含 Rb 相存在的性质可分为两组。外来（碎屑）矿物在埋藏变质作用过程中中度抵抗开放系统行为，但随之而来的问题是继承同位素特征。自生矿物是直接从海水沉淀来的，因此，显示了良好的初始 Sr 同位素均一化。然而，它们在埋藏后极易重结晶并可能不保持封闭系统。

实际上，与这些沉积物类型相关的两种不同的定年方法已趋向合并。碎屑沉积岩的分析已转向细粒、几乎完全自生的矿物（如伊利石）的分析，以避免碎屑组分的影响。相反的是，自生矿物的分析已集中在次自生矿物海绿石上，因为真正的自生含 Rb 蒸发矿物对埋藏变质作用过于易受影响以致不能成为地质时计。

一、页岩

含 Rb 碎屑矿物（云母、钾长石、粘土矿物等）预计可含有继承的放射成因 Sr。因此，这些矿物的测年将给出沉积物组分源区年龄的平均值。然而，如果取足够细的页岩样品，看起来其组成矿物（主要是伊利石）常常在沉积后的成岩过程中遭受了大量的 Sr 交换。在此条件下，它们可能在沉积后不久就变成几乎均一的初始 Sr 同位素组成，因此保持有效地封闭系统直到现今。

Compston 和 Pidgeon(1962)开创了页岩全岩的 Rb-Sr 定年，并发现一些条件下(如东南澳大利亚的 State Circle 页岩)与上述条件极其相近。而在其他一些条件下(如西澳大利亚的 Cardup 页岩) 保持着总继承$^{87}Sr/^{86}Sr$ 的变化，不能计算出有意义的年龄。Compston 和 Pidgeon 将此归结为未分解的碎屑云母(可能是绢云母)引起的。相反的是，Cardup 单元中的碳质页岩含有少得多的碎屑云母，尝试着单独处理给出了 660 Ma 的沉积年龄。

近来对页岩定年的一些研究寻求通过分析分离出的粘土矿物来避免碎屑云母和长石的污染问题，其纯度用 x 射线衍射检查。伊利石的 x 射线衍射分析也能得到被测定页岩中粘土矿物的性质和起源。

“伊利石结晶度指数”被定义为其半高时的（001）x 射线衍射峰的宽度。一个良好结晶的伊利石，以相对高温的历史为特征，具尖峰，因此具有低的指数；而低温伊利石是更无序的，为具大指数的不规则峰。除此判别之外，伊利石还具有高温（2M）和低温（1M）多形，可由 x 射线衍射加以区分。具大结晶度指数的“1M”伊利石是沉积－成岩域中低温生长和重结晶的特征；而具有小的结晶度指数的“2M”伊利石沸石相是更高级

变质作用的温度指示。后者反映了碎屑组分或成岩后的变质作用。

来自毛里塔尼亚（西非）的前寒武纪页岩的全岩和粘土矿物的 Rb-Sr 分析对比如图 2-13所示（Clauer，1979）。分析了 4 个粘土部分，包括蒙脱石和结晶度指数超过 6（非常低级变质作用以指数低于 5.75 为特征）的 1M 多形伊利石。这些与相组合的白云石共线形成一条线性排列，其年龄为（860±35）Ma，初始比值为 0.7088，是前寒武纪海水的特征。x 射线衍射分析表明，没有碎屑长石的全岩样品（4）也位于等时线上，但含有微量微斜长石的全岩样品（2、3）位于等时线稍偏上方，而一个含有 15％ 微斜长石的样品（1）则远离等时线。从该实例看，页岩全岩 Rb-Sr 等时线并不是一种可靠的时针，但分离出的伊利石的分析可给出有意义的成岩或低级变质作用的年龄。然而，碎屑组分可能没有完全从伊利石部分中除去总是危险的。此问题的重要实例是震旦纪—寒武纪边界的定年。

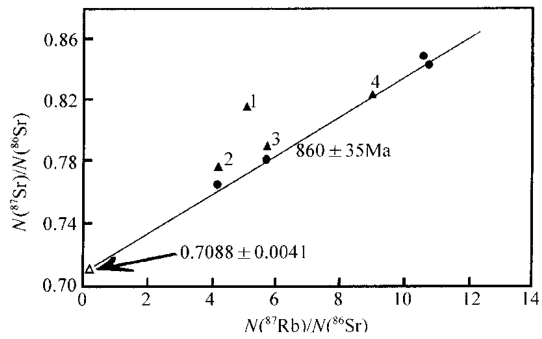


图 2-13　毛里塔尼亚页岩 Rb-Sr 等时线

（据 Clauer，1979）

▲ 页岩全岩；● 分离出的伊利石；

△ 碳酸盐岩样品

在中国，震旦系（最年轻的前寒武系）—寒武系边界出露良好，穿过寒武系底部具明显连续的富化石黑色页岩系。如果可以得到可靠的沉积或早期成岩年龄，页岩的 Rb-Sr 分析将是非常方便的定年方法。Cowie 和 Johnson（1985）及 Odin 等（1985）总结的一些结果如表 2-1 的左列所示。它们看起来支持寒武系底部大约为 600 Ma 的观点。然而，英国南部 Ercall 花岗斑岩给出要年轻得多的证据。该深成岩被侵蚀面切割上覆含下寒武统三叶虫的石英岩（Cope 等，1987）。Patchett 等（1980）对此花岗斑岩获得了统计学完美的（MSWD＝0.97）（533±13）Ma（2σ）Rb-Sr 全岩年龄，他们解释为侵入年龄。

表 2-1　长江三峡页岩的全岩、粗粘土（左列）、细粘土（右列）单矿物的年龄数据（Ma）

粗粒或全岩		细　粒	
573±7	（Rb-Sr，＞1.5μm）		
613±23	（Rb-Sr）		
568±12	（U-Pb 全岩）		
572±14	（Rb-Sr 全岩）	435～415	（Rb-Sr，＜1μm）
570±4	（Rb-Sr）		
574±20	（Rb-Sr）	565～490	（Rb-Sr）
602±15	（Rb-Sr，大约 1.5μm）	460±9	（Rb-Sr，＜1μm）
寒武纪—前寒武纪地层界限			
614±18	（Rb-Sr，＞1.5μm）		
700±5	（Rb-Sr，＞1.5μm）	580±25	（Rb-Sr，＜1μm）
691±29	（Rb-Sr）		
580～420	（Rb-Sr，＞1.5μm）		
727±9	（Rb-Sr，＞1.5μm）	460～340	（Rb-Sr，＜1μm）
728±27	（Rb-Sr）	500～360	（Rb-Sr，＜1μm）
608±15	（Rb-Sr，＞1.5μm）		

（据 Dickin，1995）

在审视寒武系底部的这些年龄矛盾中，Rb-Sr 页岩数据必须非常仔细地加以审查以判断它的可靠性。从扬子北中部三峡地区 Rb-Sr 全岩与全岩 U-Pb（$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{238}U/^{204}Pb$ 与$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{235}U/^{204}Pb$）等时线年龄的良好吻合，Zhang 等（1984）认为，因在沉积和成岩过程中测年的同位素均一化，这些结果是真实的。这是因为 Rb-Sr 系统是依据无机组分，而 U-Pb 系统大部分是依据页岩中的有机组分。

Zhang 等为了去除继承组分也利用了伊利石结晶度指数。然而，细粒组分的分析（表 2-1 右列）总是给出较全岩或粗粒部分低的年龄。这表明沉积后的成岩事件在某个时候影响了岩石，因此，表 2-1 左列的数据可能是继承的与放射成因的混合年龄，而不是沉积年龄。

该解释由最近对摩洛哥、中国、西伯利亚接近寒武系底部的凝灰岩和斑脱岩的锆石 U-Pb 的定年得到支持。它们证实了接近 540 Ma 的年轻的边界年龄（Compston 等，1990；Bowring 等，1993）。因此，页岩的 Rb-Sr 定年不能认为是测定沉积岩沉积事件年龄的可靠技术。

二、海绿石

海绿石由于其高的 Rb 含量、易于鉴别和地层上的广布性，提供了直接测定沉积岩年龄的可能性。海绿石类似于伊利石，是最易以宏观球状体出现的云母类矿物。它们可能是由与排泄物球体的有机质相混合的、非常细的粘土矿物前身蚀变形成的。在海洋环境中海绿石形成于近沉积物－水界面。然而，通过研究现今海底球体，Odin 和 Dodson 已证明“海绿石化”是一个缓慢的过程，可能需要几十万年才能完成。在此过程中，球体的钾含量增加，这也因此被用来监测球体的成熟化。

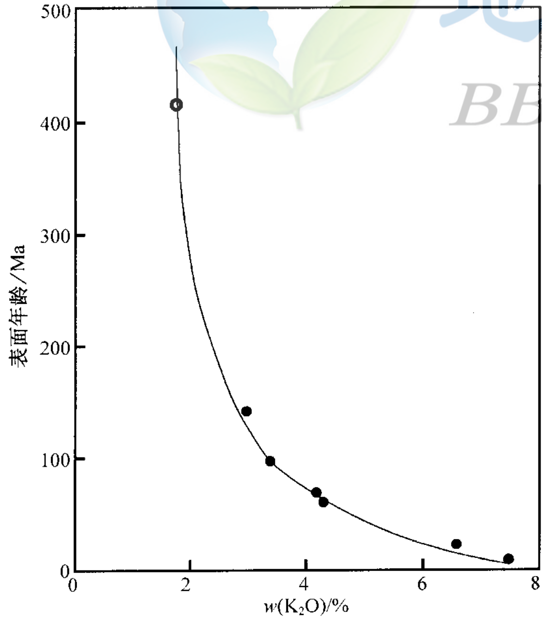


图 2-14　全新世（零年龄）海绿石 Rb-Sr 模式年龄与 K 含量的函数关系
（据 Clauer 等，1992）
空心表示是粘土部分

全新世海绿石的 Rb-Sr 分析（Clauer 等，1992）表明，锶同位素与海水的平衡当钾含量增高时仅缓慢达到。Rb-Sr 数据使初始锶等于估计的沉积时的海水锶同位素成分时可计算出球体的 Sr 模式年龄。零年龄的球体，由于碎屑矿物相中含有大量的锶，具有高的视模式年龄。然而，随着其成熟，球体与海水均一化在完全平衡的球体中模式年龄降为零（图 2-14）。为了选择仅仅完全成熟的测年物质，因此，海绿石的钾含量分析提供了筛选依据。

白垩纪及更年轻的海绿石常常得到与其他测定方法一致的年龄（如 Harris，1976）。但古生代的海绿石通常给出比预期值低 10%～20% 的年龄。早期研究者（如 Hurley 等，1960）将这归结为成岩过程中 K 和 Rb 的沉积后吸收。然而，Morton 和 Long（1980）将年轻的年龄归结为由某种形式与循环卤水的离子交换过程，使^{87}Sr 从粘土矿物

晶格的可扩张层中丢失。

Morton 和 Long 根据假定的沉积时的海水$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值计算了一系列的海绿石单矿物的模式年龄。他们证明在一些情况下，错误的海绿石模式年龄能由醋酸铵的淋洗而增高至近地层年龄。这被认为是从晶格可扩张层中除去了过量松散结合的 Rb。相比之下，用醋酸、盐酸等淋洗，对海绿石的年龄具不可预测的影响，可能是由于除去了一些紧密结合的 Sr。

第四节　海 水 演 化

生物成因的碳酸盐满足沉积物测年工具所要求条件中的两个：相当耐成岩蚀变；由于它们直接由有机体从海水分离出来，不含碎屑组分。遗憾的是，碳酸盐极少的 Rb 含量排除了通常 Rb-Sr 测年方法的应用。然而，海水 Sr 同位素演化路径的校正使得碳酸盐的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$同位素比值被间接用作测年工具。

一、曲线测量

对海水锶同位素组成的兴趣要追索到 Wickman（1948）。他认为，地质时间内地壳岩石中^{87}Rb向^{87}Sr的衰变及随后由侵蚀作用释放到水圈中，在过去 3Ga 内导致海水锶同位素组成增加 25%。该模式由 Gast（1955）作证明，他分析了不同时代的碳酸盐以作为地质时间内特征化海水演化的工具。他发现任何自然变化与那个时代相关的$^{87}Sr/^{86}Sr$分析的分析误差在同一个数量级上（约 0.004），因此，否决了 Wickman 的模式。明显地，Wickman 所假定的地壳 Rb/Sr 比值是高估的。

海水锶同位素随时间变化的实际分辨所需要的更精确质谱计等待了 15 年。Peterman 等（1970）以一个数量级改进到 0.0005（2σ），测定了大化石壳碳酸盐的$^{87}Sr/^{86}Sr$组成。他们发现总的 0.0022（4 倍分析误差）同位素范围，这是使用早期设备时不可能发现的。Peterman 等的证明与 Wickman 的预测相反，在古生代期间海水的 Sr 同位素比值实际上减小了，在它迅速上升到现今最大值之前在中生代达到最小值。

为了避免沉积后蚀变的影响，Peterman 等剔除了任何重结晶的壳体物质。他们认为重结晶能辨认出来。基质与未重结晶壳体间的 Sr 交换的可能性是不可能由同一层位中不同壳体间的良好成分吻合来实现的，而是使用了软体动物的混合物（箭石、双壳贝和腕足类）。因为现在在这些类之间没有看到变化，一般认为，这些软体动物与化石具有相同的行为方式。

Dasch 和 Biscaye（1971）及 Veizer 和 Compston（1974）从不同类型的样品物质中收集了另外的数据。Dasch 和 Biscaye 分析了白垩纪到现在的深海有孔虫。Veizer 和 Compston 研究了沉积碳酸盐（换句话说是非化石碳酸盐）以证实海水 Sr 同位素比值测定的可靠性。两者的研究都发现与 Peterman 等的数据总体上是吻合的。这表明海水 Sr 的全球均一化，可能是与海水的平均混合时间相比（大约 1.6 Ma）、由 Sr 在海水中非常长的存留时间造成的（大约 2.5 Ma，Hodell 等，1990）。然而，Veizer 和 Compston 认识到沉积碳酸盐更易于与孔隙水发生沉积后的交换。他们认为，因为碎屑颗粒通常具有放射成因 Sr 的同位素特征，沉积后的交换通常预期是增高$^{87}Sr/^{86}Sr$比值。因此，在任何时候发现的最低 Sr 同位素比值最可靠的指示是当时海水的成分特征。

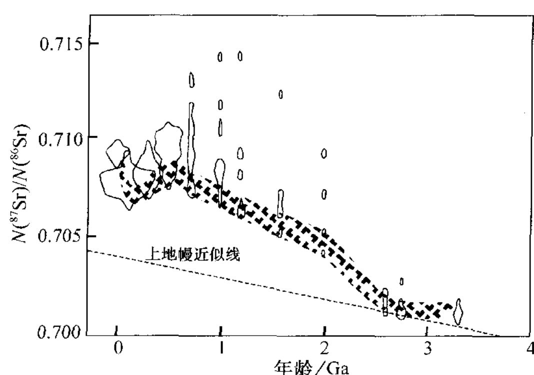


图 2-15　过去 3.5Ga 期间海洋碳酸盐的 Sr 同位素组成

（据 Veizer 和 Compston，1976）

据此推断出海水的 Sr 同位素演化（阴影区）

而碳酸盐全岩的分析对沉积后过程给出更少的限制，但它提供了更多的取样机会，且对前寒武纪碳酸盐的研究是最基本的。利用上述原理，Veizer 和 Compston（1976）对前寒武纪海水的 Sr 同位素演化进行了大范围研究。他们发现了太古宙碳酸盐中均一的非放射成因的 Sr 同位素比值，其值仅稍高于现代上地幔（图 2-15）。然而，在元古宙期间 Sr 同位素比值明显增高，在早寒武世达到类似于现今成分的最大值。

海水 Sr 数据的主要扩展是 Burke 等完成的（1982）。他们提供了 786 个海洋碳酸盐、磷酸盐和蒸发盐的同位素分析数据，很好地包含了除早寒武世的全部显生宙（图 2-16）。随后 Derry 等（1989）、Asmerom 等（1991）及 Kaufman 等（1993）的研究将此曲线扩展到新元古代。这些研究主要是全岩碳酸盐，这些碳酸盐易于在沉积后的蚀变中被含 Sr 流体污染。Burke 等用盐酸或硝酸溶解他们的样品。这也许是为什么他们的许多样品漂移到数据下限（海水 Sr 的最佳估计）以上的放射成因组成中的原因。后来的有关前寒武世海水演化的文章中介绍，总碳酸盐用稀醋酸溶解以减少具放射成因 Sr 的一些相的污染。

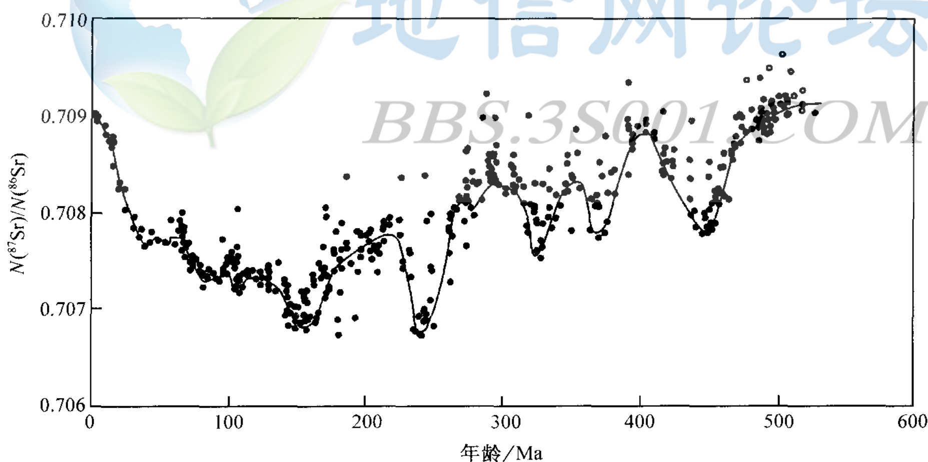


图 2-16　显生宙碳酸盐的 Sr 同位素数据

（据 Burke 等，1982）

实线表示绝大多数数据的下限，最可能代表着海水的 Sr 组成

在 Burke 等（1982）的大范围研究之后，随后的研究专于改进小段曲线的精度。这要求在分析前物质所在层位已很好地测定了年龄，且仔细地排除了沉积后蚀变。古生代岩石中，这种排除用化学法是最成功的。Brand 和 Veizer（1980）证明，碳酸盐的开放系统成岩作用伴随着 Sr/Ca 比值的降低和 Mn 含量的增高（图 2-17）。然而，富 Mn 方解石可由

阴极发光探测出。因此，在样品分析前受到蚀变的壳体可以剔除。Popp 等（1986）证明，以这种方式准备的腕足类壳体样品比全岩碳酸盐（通常被放射成因 Sr 污染）和全腕足壳（有时被非放射成因 Sr 污染）能给出更可靠的结果。

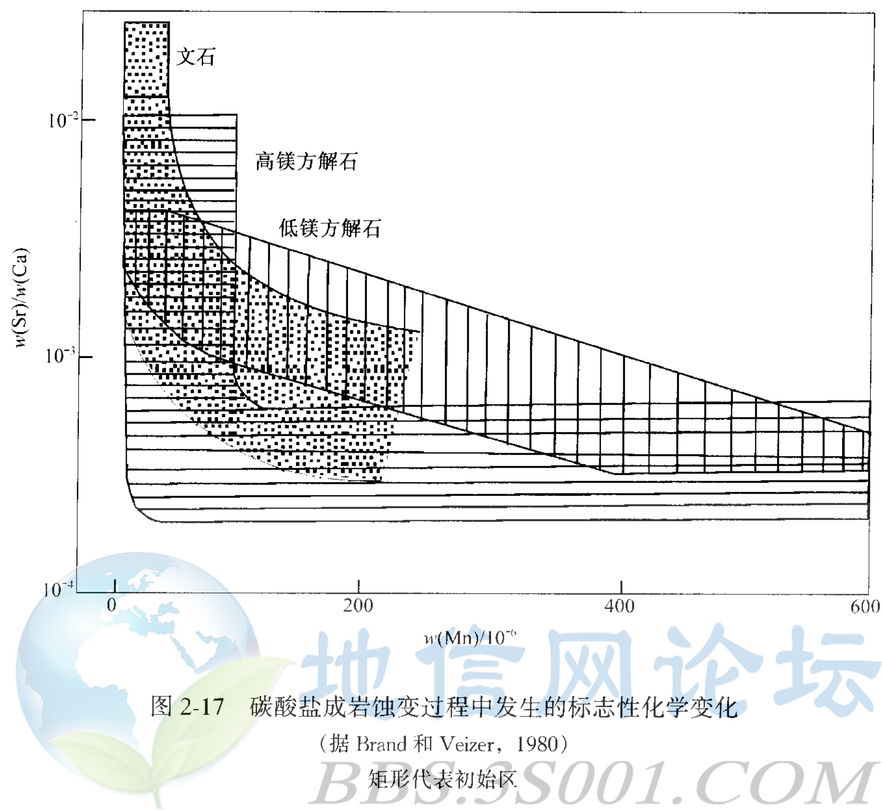


图 2-17　碳酸盐成岩蚀变过程中发生的标志性化学变化

（据 Brand 和 Veizer，1980）

矩形代表初始区

深海钻探岩心物质的采集采用两种不同的途径。DePaolo（1986）研究了单个达到早中新世的 DSDP 孔，通过所有样品的重复分析来改进分析精度。在他这种方法中，有孔虫化石软泥由洗过的全岩样品的直接醋酸淋洗来分析。为了测定原始海水成分，这要求校正沉积后的交换。这种校正是依据孔隙水的分析。然而，从碳酸盐部分其孔隙水在$^{87}Sr/^{86}Sr$比值上显示相当小的变化（<0.0001），且发现其 Sr 含量也低一个数量级（Richter 和 DePaolo，1987）分析，认为 Sr 交换的校正小于质谱重现性。

在另一种方法中（Hess 等，1986），分析手挑的全部有孔虫试样。使用扫描电镜（SEM）和元素变化（如 Mn 和 Sr 含量）来剔除次生蚀变。图 2-18 显示了来自 8 个部分重叠的 DSDP 剖面的数据。看起来轻微离散，但其中许多是由分析误差引起的而不是成岩效应。从两个地点选择的样品中，孔隙水具有非常类似于有孔虫的同位素比值。在其他地点，孔隙水具稍多的放射成因锶，但没有证据表明有孔虫的数据受到影响。大多数随后的研究也采用手挑的有孔虫。因为现在对于精确分析仅需小于 50ng 的 Sr，几个甚至单个的有孔虫就够了。另外要注意的是，Martin 和 Macdougall（1991）还能破开大的白垩纪有孔虫用 SEM 检查它们内部方解石的生长。

高精度海水 Sr 同位素演化曲线能用作地层测年的工具，对于快速的 Sr 同位素演化期间其精度（保守估计）优于 0.5 Ma，但在慢速同位素演化期间其精度差至 2 Ma。该精度

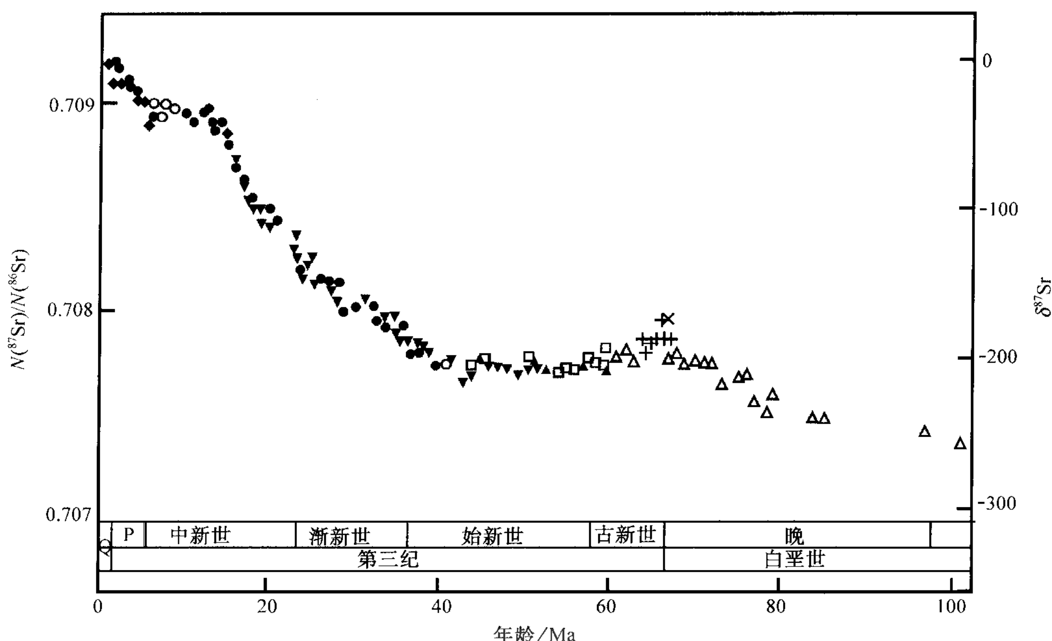


图 2-18　DSDP 钻孔中有孔虫 Sr 同位素比值对年龄图解

（据 Hess 等，1986）

以符号形状加以区分；实心与十字形代表最可靠的数据，空心符号可能稍有扰动

无法与白垩纪—第三纪期间的生物地层测年相比，但对无化石钻孔剖面的校正是有用的（如 Rundberg 等，1989）。另外的应用是铁锰壳的定年（Ingram 等，1990）。

Hess 等（1986）在其数据中的一个有趣发现是，在白垩纪—第三纪边界的海水 Sr 同位素比值的峰值（图 2-19）。Macdougall（1988）认为，陨石通过大气的冲击加热引起大规模的氮氧化物产生，因此，产生的酸雨通过化学风化释放大量的放射成因的 Sr 进入水圈。

二、通量模拟

Faure 等（1965）建立了海水 Sr 同位素组成的第一模式以解释现今北大西洋海水的 Sr 同位素比值。他们认为，在年轻火山岩的非放射成因 Sr、地壳岩石的放射成因 Sr 侵蚀与碳酸盐侵蚀的中间成分 Sr 的供给之间存在平衡。该模式被 Peterman 等（1970）用来解释显生宙期间海水 Sr 同位素的下降。Armstrong（1971）补充了该模式，认为石炭纪—第三纪期间海水 Sr 同位素比值的峰值是由于增强的具有较高^{87}Sr 含量的古老地盾的冰川侵蚀作用而形成（图 2-20）。然而，该模式的其他方面则大部分保持着未受挑战。

模拟海水 Sr 演化的主要进展是，Spooner（1976）提出非放射成因 Sr 的通量是与玄武岩地壳的洋底热液交换，而不是与基性岩石的大陆侵蚀有关。Spooner 计算了热液通量必须是 6 倍于河水的 Sr 通量。然而，这是根据径流（0.716）和热液缓冲水（0.708）的高估的同位素成分。随后来自东太平洋 Rise 的热液通道水的分析表明，其具低得多的放射成因组成（Albarede 等，1981）。Albarede 等估计热液循环的 Sr 通量由于是大陆径流比此通量低 1/4。该模式预示径流的平均 Sr 同位素成分在 0.710～0.711 之间，与主要河流

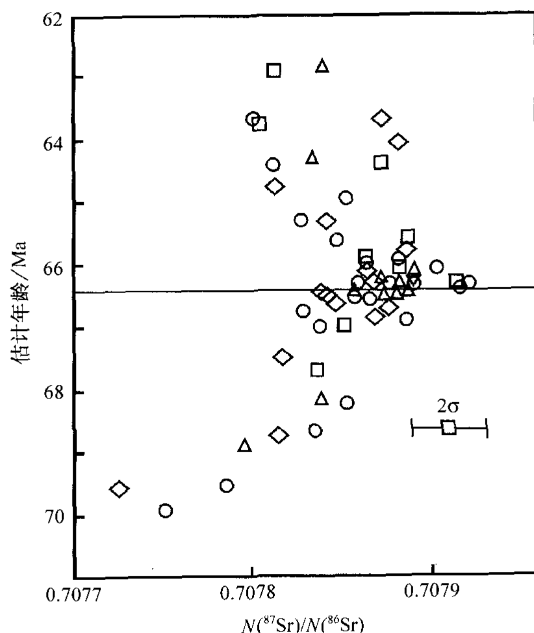


图 2-19　4 个具类似年龄显著分隔的 DSDP 岩心中有孔虫$^{87}Sr/^{86}Sr$比值图解
（据 Martin 和 Macdougall，1991）
以不同的符号加以区分；绝对年龄由相对于 K—T 界线
的沉积速率加以估计，其位置由化石分类接近完全改变加以确定

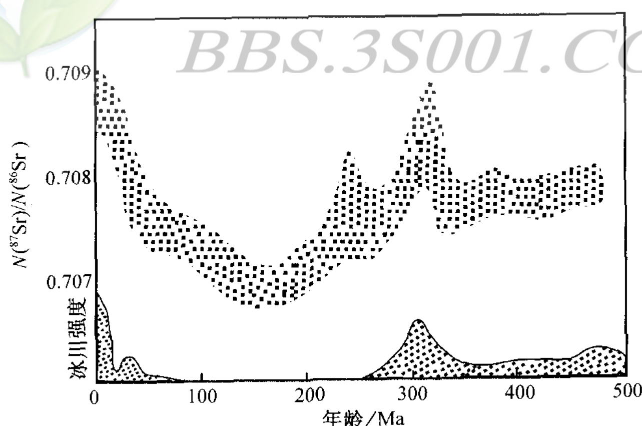


图 2-20　冰川-侵蚀模式解释 Peterman 等的海水 Sr 演化曲线的说明
（据 Armstrong，1971）

（如亚马孙河）的通量很好吻合（Brass，1976）。

Palmer 和 Edmond（1989）进一步精炼了这些计算，他们测定了 Sr 的收入和热液通道流体及大多数世界主要河流的同位素组成。后者表明同位素比值与浓度间显示反相关关系（图 2-21a），这是由于硅酸盐风化的放射成因 Sr 与碳酸盐风化的较少放射成因 Sr 混合的结果。印度恒河和中印边界的雅鲁藏布江，流过喜马拉雅抬升区，离开总趋势。然而，

在恒河的汇水盆地内，其支流本身显示出混合线，尽管表现出比其他河流更陡的斜率（图2-21b）。总之，Palmer 和 Edmond 的全部数据导出每年估计的全球河流收入为 3.3×10^{10} mol，其$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7119，洋脊热液 Sr 通量大约为河流的一半，其$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.7035。

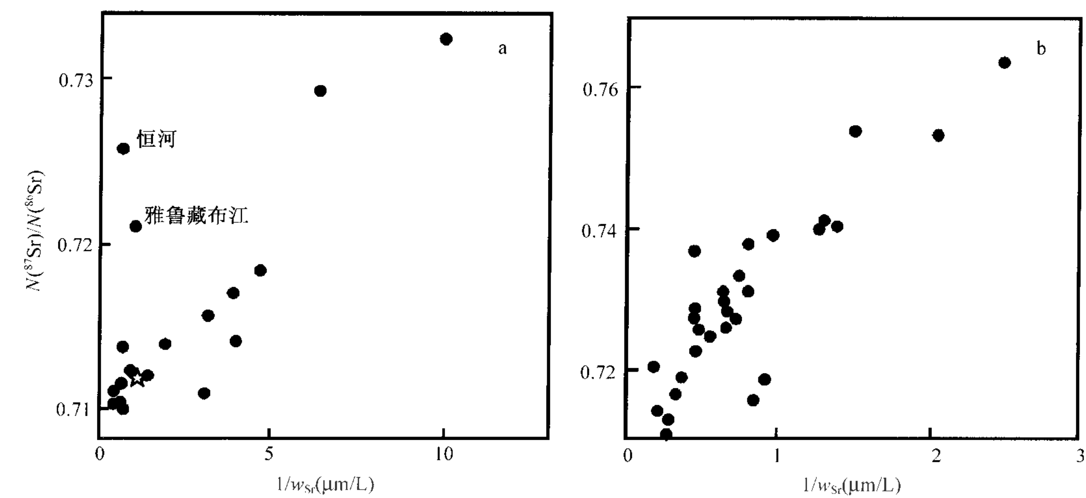


图 2-21　Sr 同位素比值对 Sr 含量的倒数图解

（据 Palmer 和 Edmond，1989）

a—世界主要河流（星号代表全球平均值）；b—恒河的支流

认识到河流与热液通量的竞争，便引出了它们怎样随时间相互作用引起海水同位素比值的变化的问题。Spooner（1976）假定热液 Sr 通量全部时间保持相当恒定。他将自白垩纪开始的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值的增加主要归结为过去 85 Ma 间大陆暴露面积（因此也就是径流）的增加（图 2-22）。相反的是，Albarede 等（1981）认为，从中生代开始的近 4 倍高的洋中脊 Sr 交换通量比大陆径流通量增高更重要。然而，这两个因素要分开是困难的，因为它们结合在一起成为一个系统。扩张速率的下降引起洋中脊塌陷，结果海平面下降，因此，随着海水热液缓冲的减少，大陆暴露面积增大。

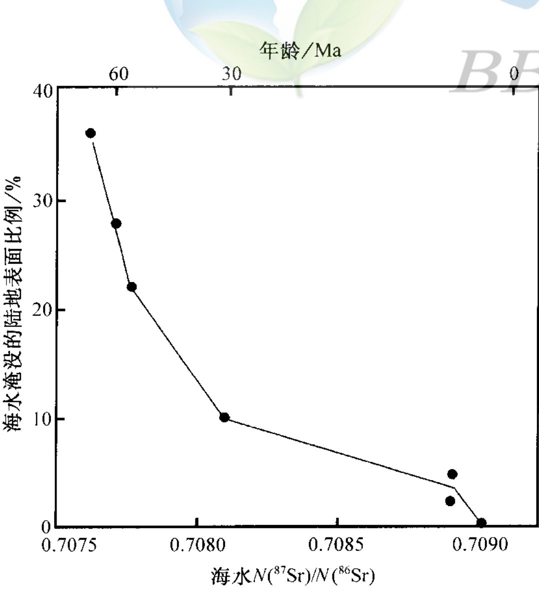


图 2-22　过去 85 Ma 期间海水 Sr 同位素组成对海水淹没的大陆百分数图解

（据 Spooner，1976）

相对于现今陆地面积

Dia 等（1992）说明了海水 Sr 同位素比值更精细尺度上的变化。通过分析来自深太平洋岩心中的浮游有孔虫，这些研究者发现具时间常数仅 0.1 Ma 的 Sr 同位素变化，与

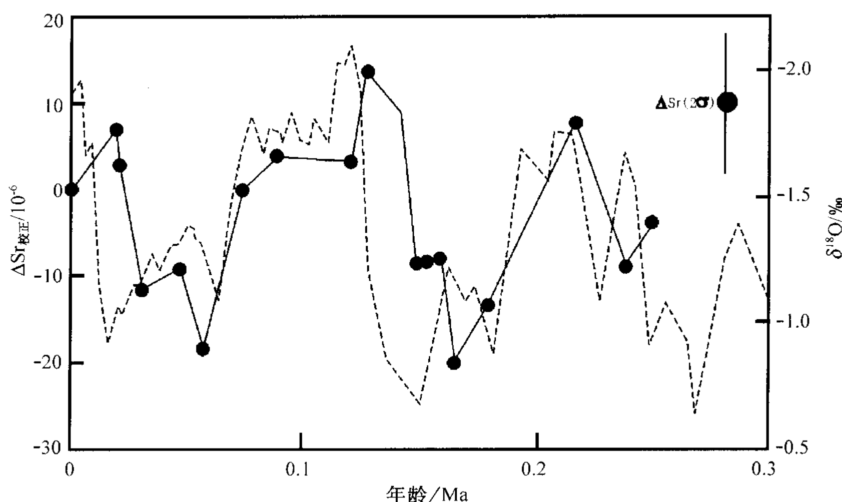


图 2-23　过去 0.3 Ma 期间浮游有孔虫相对于现今的 Sr 同位素比值图解

（据 Dia 等，1992）

Sr 同位素比值随时间增加的长期趋势已从这些数据中扣除；

虚线表示同一岩心中的氧同位素数据

来自相同岩心的氧同位素记录相匹配（图 2-23）。一般认为后者的变化是气候旋回性变化的产物。因为这些变化远远短于海洋中 Sr 的 2.5 Ma 的存留时间，它们必定反映了非平衡效应。Dia 等认为它们由河流 Sr 通量 50% 的数量级变化（具恒定同位素比值）或者是河水中平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值等于 0.0005 的变化（恒定 Sr 通量）产生的。他们认为后一种可能性可由对应于气候变化的喜马拉雅汇水型式的变动达到。

第三章　Sm-Nd 法

Sm 是具有 7 个天然同位素的稀土元素。其中^{147}Sm、^{148}Sm 和^{149}Sm 都是放射性的，但后两个半衰期非常长（大约 10^{16}a），以致在宇宙学的时间间隔上（10^{10}a）都不能产生^{144}Nd和^{145}Nd 子体同位素可测量的变化。然而，^{147}Sm 的半衰期（106 Ga）足够短可产生小的、但在几百万年期间在^{143}Nd 丰度上可测量的差别。因此，提供了 Sm-Nd 测年法的基础。此半衰期，等同于衰变常数为 $6.54\times10^{-12}a^{-1}$，是几个测定的加权平均，并得到与 U-Pb 定年一致的年龄（Lugmair 等，1978）。

Sm 的另一个同位素，^{146}Sm，非天然产出，但有较长的半衰期（103 Ma）。在早期地球历史上如果 Sm/Nd 发生了分馏，在 Sm 核合成的几百万年的时间内，就可能产生子体产物^{142}Nd 的丰度变化。这种变化在 Angra dos Reis 无球粒陨石中已测定出（Lugmair 和 Marti，1977），但它们在地球物质中的出现与否还在争论中。^{147}Sm-^{143}Nd 衰变关系已得到了广泛的地质应用。

第一节　Sm-Nd 等时线

考虑一系统，如火成岩或矿物，我们可依据^{147}Sm 的衰变写出下列方程：

$$^{143}\mathrm{Nd} = {}^{143}\mathrm{Nd}_{\mathrm{I}} + {}^{147}\mathrm{Sm}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (3-1)$$

这里 I 指初始丰度，t 为系统的年龄。考虑到^{142}Nd 变化的可能性（由^{146}Sm 衰变），为方便，全部除以^{144}Nd（Nd 的次丰富同位素）。因此，得到

$$\frac{^{143}\mathrm{Nd}}{^{144}\mathrm{Nd}} = \left(\frac{^{143}\mathrm{Nd}}{^{144}\mathrm{Nd}}\right)_{\mathrm{I}} + \frac{^{147}\mathrm{Sm}}{^{144}\mathrm{Nd}}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (3-2)$$

该方程具有类似于 Rb-Sr 式（2-2）法的形式，可作等时线图。然而要注意的是，由于 Sm 和 Nd 非常类似的化学性质（不像 Rb 和 Sr），天然岩石中很少有大的 Sm/Nd 变化范围，尤其是接近 y 轴、低 Sm/Nd 比值的非常少。由于从单一岩体获得 Sm/Nd 比值宽变化范围的困难性及 Nd 同位素分析更大的技术要求，Sm-Nd 等时线法一般应用于简单 Rb-Sr 法不合适的问题。最多的情况是用于某种程度上被变质作用扰动的岩石。

一、陨石

球粒陨石易于用 Rb-Sr 法测年，但无球粒陨石用 Rb-Sr 法就更成问题。总样通常具低的 Rb/Sr 比值，产生精度差的年龄，而由许多无球粒陨石分离的矿物给出的年龄低于 4.5 Ga，表明存在扰动。从无球粒陨石中所分离的单矿物 Sm-Nd 系统更耐扰动，给出更好的年龄估计。Notsu 等（1973）对 Juvinas 无球粒陨石完成了第一个 Sm-Nd 测年研究，但分析精度低。Lugmair 等（1975）从相同的陨石矿物获得了精确得多的结果（图 3-1），得到年龄为（4560±80）Ma（2σ）。随后，对众多的其他无球粒陨石进行了年龄测定，除 Stannern 例外（Lugmair 等，1975），所有其他的年龄都在 4500～4600 Ma 的范围内，与

U-Pb 法吻合良好。

因为其他方法的成功，球粒陨石的 Sm-Nd 定年并不是最先进行的。然而，球粒陨石的同位素组成对于像地球这样的太阳系天体的演化是关键基准。因为一般认为球粒陨石最接近原始太阳星云的组成。DePaolo 和 Wasserburg（1976a）对此基准创造了 CHUR（球粒陨石均一源）。但由于缺少球粒陨石的同位素数据，因此，使用 Lugmair 的（1975）从 Juvinas 无球粒陨石得到的 0.511836 的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值来指示现今 CHUR 值（Nd 分析以氧化物形式，分馏标准化至 $^{146}Nd/^{142}Nd=0.636151$）。

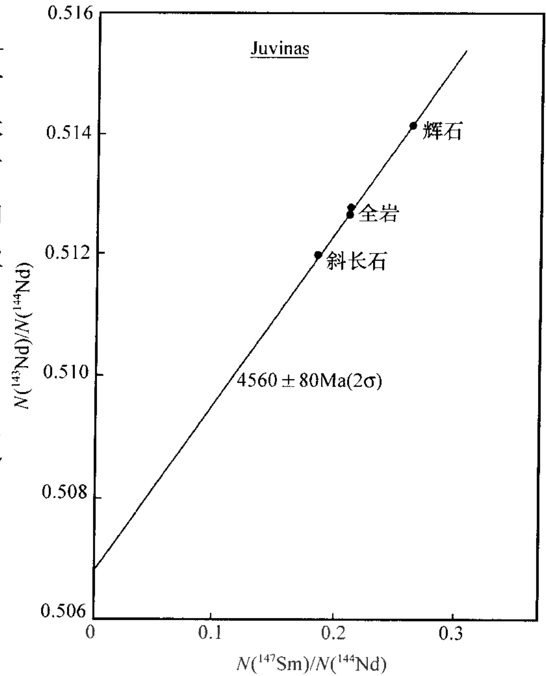


图 3-1　Juvinas 玄武质无球粒陨石的全岩与从中分离出的单矿物 Sm-Nd 等时线

（据 Dickin，1995）

初始比值受质量分馏标准化因子选择的影响

该值由 Jacobsen 和 Wasserburg（1980）对球粒陨石的直接 Sm-Nd 分析得到证明。他们获得的全岩等时线年龄大约为 4.6 Ga，初始比值为 0.50583±1（图 3-2）。数据点紧密围绕原始 0.511836 值的 Juvinas 分布。该值与回归等时线的交点导出 CHUR 的 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 为 0.1967。Jacobsen 和 Wasserburg 将此值与 64 个球粒陨石元素分析的平均 Sm/Nd 比值（图 3-3）对比，表明了两者吻合很好。

1981 年，Wasserburg 等修改了他们的氧化物校正的同位素成分，并修改他们推荐的 CHUR $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值为 0.511847。然而，大多数研究者使用由O'Nnions 等提出的以金属形式的 Nd 分析的另外一个标准化公认值（$^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$）。这就导出了相应于现今的$^{143}Nd/^{144}Nd=0.512638$ 和$^{147}Sm/^{144}Nd=0.1966$（Hamilton 等，1983）。

二、低级变质火成岩

^{147}Sm 的长寿命使其在前寒武纪的测年中最有用。因此，最早的 Sm-Nd 研究集中于太古宙火成岩的结晶年龄测定。在这些岩套中，Rb-Sr 或 K-Ar 法由于随后的变质作用过程中母体或子体元素的重新活化常常得不到精确的结晶年龄。DePaolo 和 Wasserburg（1979）对 Stillwater 杂岩的研究提供了这种应用的良好实例。

Stillwater 层状序列单个堆积单元中分离的三个单矿物的 Rb-Sr 数据不能构成等时线（图 3-4a）。然而，相同样品的 Sm-Nd 数据则得到一条很好的线性分布（图 3-4b），从该线 DePaolo 和 Wasserburg 计算出的年龄为（2701±8）Ma（2σ）。为了证明 Sm 和 Nd 可能的矿物重启动，DePaolo 和 Wasserburg 也分析了该深成岩具有不同斜长石/辉石比的不同层位的 6 个全岩样品。这些样品的 Sm-Nd 数据都落在矿物等时线分析误差的范围内（图 3-4c），表明了矿物等时线代表了侵入岩的真实结晶年龄，岩浆具有均一的初始 Nd 同位素成分。

McCulloch 和 Compston（1981）对一套由含矿的 Kambalda 超镁铁质单元、底盘和上

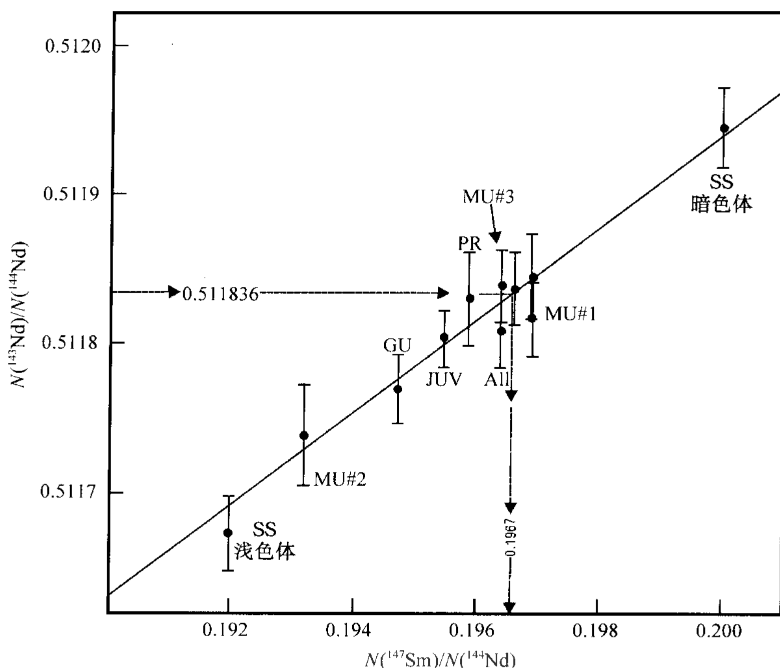


图 3-2　六个不同球粒陨石全岩样品的 Sm-Nd 等时线图

（据 Jacobsen 和 Wasserburg，1980）

SS—St Severin；MU—Murchison；GU—Guarena；PR—Peace River；ALL—Allende；JUV—Juvines 无球粒陨石的新分析结果；大的视误差是由于 y 轴坐标的放大所致

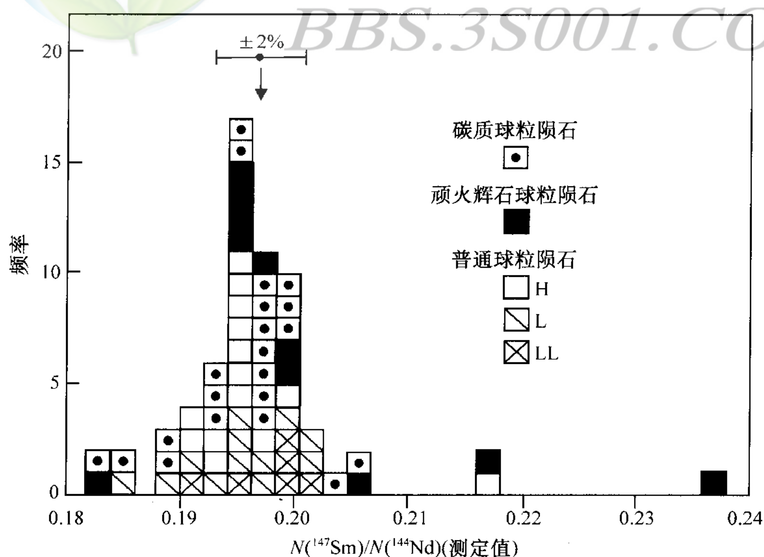


图 3-3　由元素分析确定的球粒陨石 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 比值直方图

（据 Jacobsen 和 Wasserburg，1980）

普通球粒陨石依据成分进一步分为 H，L，LL 三个亚类

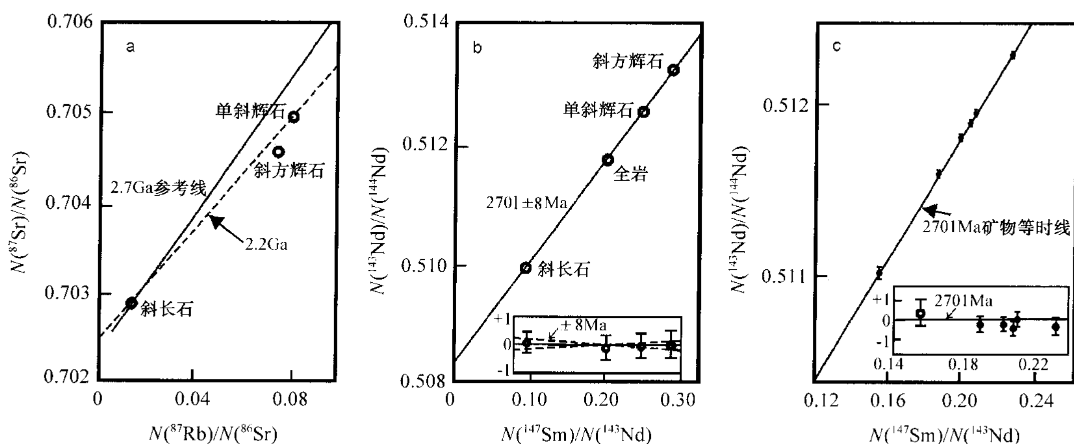


图 3-4　Stillwater 杂岩的等时线图

（据 DePaolo 和 Wasserburg，1979）

a—矿物 Rb-Sr 数据所示的离散分布；b—Sm-Nd 矿物等时线；c—全岩等时线（附图 b 参考等时线）

盘玄武岩围岩和与之相组合的钠质花岗岩及长英质斑岩测定了一条复合 Sm-Nd 等时线。尽管全套岩石得到了（2790±30）Ma 的很好等时线年龄（图 3-5），但是玄武质和超镁铁质样品单独给出（2910±170）Ma 的更老的最佳拟合年龄。

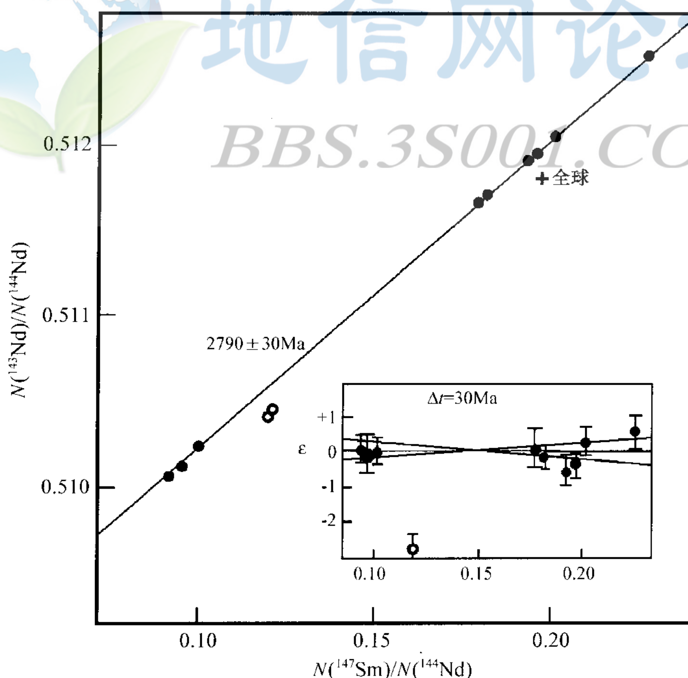


图 3-5　西澳大利亚 Kambalda 一套太古宙岩石由酸性-基性岩石的复合构成的 Sm-Nd 等时线

（据 McCulloch 和 Compston，1981）

空心符号表示从回归线中删去

Claoue-Long 等（1984）指出，它可能是不同源的酸性、基性、超基性岩石构成的复合 Sm-Nd 等时线。这些研究者试图不用酸性岩石，由 Sm-Nd 法测定 Kambalda 熔岩的年龄。然而，他们为了获得 Sm/Nd 比值的良好分布被迫将科马提岩与玄武岩的分析组合在一起（图 3-6）。在从 Kambalda 排除了一个科马提岩点与来自 Bluebush 的一套玄武岩熔岩（Kambalda 主序列以南 40 km）后，10 个数据点给出（3262±44）Ma（2σ）的等时线年龄。Claoue-Long 等将此解释为喷发年龄。

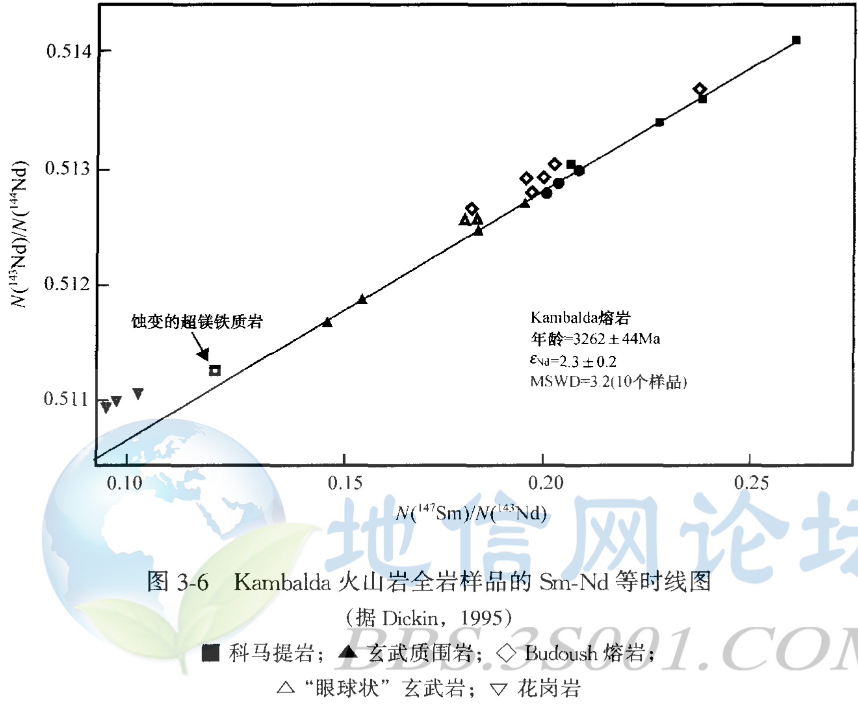


图 3-6 Kambalda 火山岩全岩样品的 Sm-Nd 等时线图

（据 Dickin，1995）

■ 科马提岩；▲ 玄武质围岩；◇ Budoush 熔岩；

△“眼球状”玄武岩；▽ 花岗岩

Chauvel 等（1985）根据 Kambalda 火山岩和与之相组合的火成硫化物矿化的 Pb-Pb 定年得到了（2726±34）Ma 年龄。他们认为该系统抗后期事件的重起动，对上述解释提出了质疑。他们将 3.2 Ga 的视 Sm-Nd 年龄归结为或者由古老基底对岩浆岩套不同程度的地壳混染或者是幔源的不均一性造成的。一个上盘玄武岩围岩中 3.4 Ga 老的锆石巨晶的 U-Pb 定年随后证明了该混染模式（Compston 等，1985）。

回过头来，危险信号在全岩 Sm-Nd 数据中也能见到。单独考虑科马提岩（包括 Claoue-Long 等剔除的样品）形成一条小于 3.2 Ga 的斜率，像 Bluebush 熔岩一样(图 3-6)。只有上盘玄武岩围岩形成 3.2 Ga 的斜率，但这些可能遭受过最强烈的混染。因此，这些数据可能由一系列具大约 2.7 Ga 斜率的近平行等时线构成。

在安大略的 Abitibi 带中，牛顿镇科马提岩与玄武质熔岩也表现出类似的效应。Cattell 等（1984）从一套基性和超基性熔岩的全岩 Sm-Nd 等时线获得 2.83 Ga 的视年龄。然而，由下伏英安质火山碎屑岩锆石 U-Pb 分析已确证最大喷发年龄为（2697±1）Ma。Cattell 等作了 2697 Ma 时初始$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值对 Sm/Nd 比值的图（图 3-7），显示了具（130±64）Ma（MSWD=2.52）视年龄的 Sm-Nd 喷发等时线。此假等时线没有年龄意义，它或者是由对不同程度亏损地幔源的取样所致，更为可能的是由更老地壳岩石混染形成。

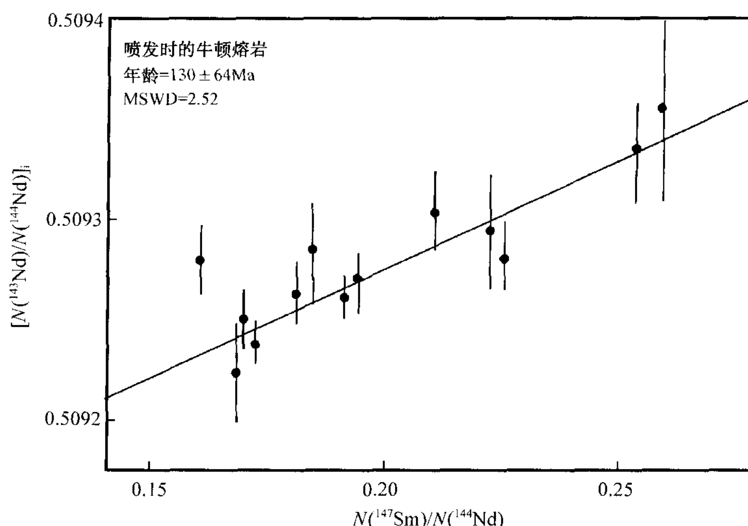


图 3-7　加拿大安大略省牛顿镇科马提岩和
玄武岩全岩样品的 Sm-Nd 假等时线图
（据 Cattell 等，1984）
数据大的误差和离散是由于 y 轴坐标的非常放大所致

三、高级变质岩

Sm-Nd 法经常用于测定其他系统已重新起动的高级变质基底的火成原岩的年龄。对苏格兰西北 Lewisian 片麻岩的测年工作提供了一个实例。对麻粒岩相和角闪岩相片麻岩的全岩 Rb-Sr、全岩 Pb-Pb 及锆石 U-Pb 年龄分别为 2630±140 Ma、2680±60 Ma、2660±20 Ma（2σ）（Moorbath 等，1975；Chapman 和 Moorbath，1977；Pidgeon 和 Bowes，1972）。然而，这些片麻岩总体上非常亏损 Rb 和 U，表明即使大的全岩样品在亏损事件期间对这些元素也可能是开放的。

用 Sm-Nd 法测定的一套全岩样品来看究竟该系统在其他系统测得的 Badcallian 变质事件过程是否保持未受扰动（Hamilton 等，1979）。更老的（2920±50）Ma（2σ）表明，在麻粒岩相变质作用期间，该片麻岩对 Sm-Nd 保持封闭系统（图 3-8）。因此，Hamilton 等将此年龄解释为原岩形成年龄，发生于锆石 U-Pb、全岩 Rb-Sr 与 Pb-Pb 系统变质作用峰期之后封闭之前，平均 200～300 Ma 之间。

该等时线采样的两个问题是它将角闪岩相与麻粒岩相片麻岩结合在一起，即也采了 Drumbeg 层状杂岩中英云闪长质片麻岩和基性岩的双峰式岩套。然而，由于两岩套的斜率年龄非常类似，总体上这些样品表现出仅 1.3 的 MSWD（使用 Sm/Nd 比值 0.1% 的 1σ 误差与单个内部分析同位素误差）。

Whitehouse（1988）更详细的调查表明，Drumbeg 层状基性岩石保持 2.91 Ga 的等时年龄，但中性到酸性岩石的 Sm-Nd 全岩系统已重新启动，具有与锆石 U-Pb 和其他全岩系统相同的年龄。中酸性岩套的 10 个样品给出 MSWD=5.7 的误差等时线，年龄（用地质误差估计）为（2600±155）Ma（2σ），如图 3-9 所示。因此，Hamilton 等（1979）的等时线表面上确实正确测定了原岩形成的年龄，但仅仅是在 Badcallian 事件中保持封闭的基

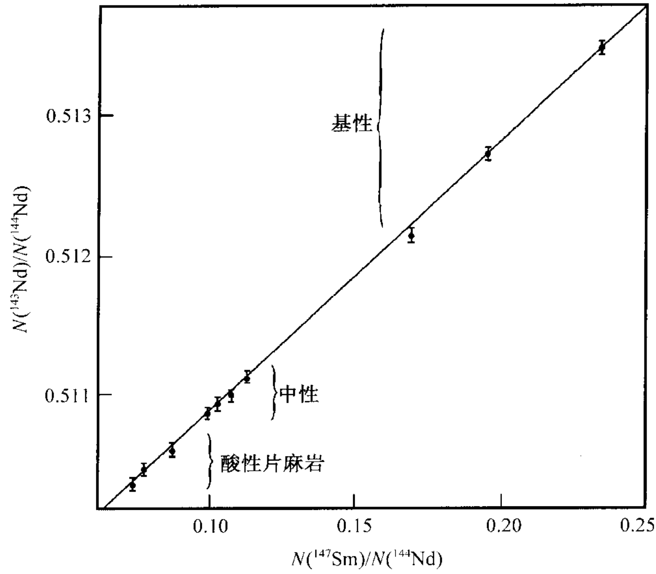


图 3-8　苏格兰西北 Lewisian 杂岩中一套花岗质、英云闪长质
及层状基性片麻岩混合的 Sm-Nd 等时线
（据 Hamilton 等，1979）
等时线年龄为 2920 Ma

性岩。然而，中性片麻岩的 Sm-Nd 模式年龄仅由变质作用轻微扰动，并且与 Drumbeg 深成岩的等时年龄相吻合。

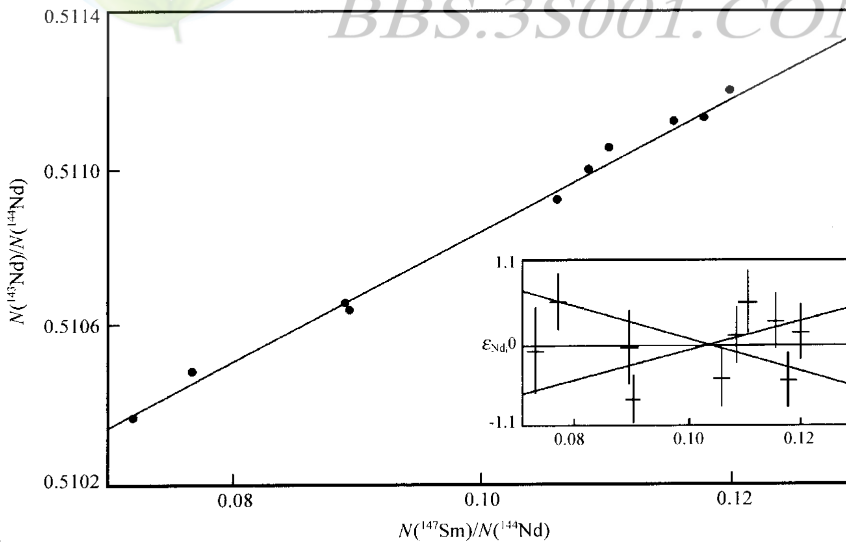


图 3-9　苏格兰 Lewisian 英云闪长质片麻岩的 Sm-Nd 误差等时线
（据 Whitehouse，1988）
因麻粒岩相变质作用给出 2600 Ma 的年龄

四、高级变质矿物

Sm-Nd 等时线的另一广泛应用的领域是高级变质矿物的定年。不像全岩系统，矿物等时线所具有优越性是其分配系数上的变化引起中等程度的 Sm/Nd 比值变化，因此可精确测定其年龄。例如，石榴子石与单斜辉石（cpx）具 REE 的镜像分配系数，因此，可产生大的 Sm/Nd 比值范围。石榴子石-单斜辉石岩的经典实例是榴辉岩，因此这也一直是 Sm-Nd 矿物定年的焦点。然而，REE 的相对不活动性（在测定火成岩结晶年龄时是这样估计的）是使用 Sm-Nd 法测定变质作用的一个问题。矿物系统可充分开放以破坏原始的火成岩化学，但又并不够完全重组系统。Mork 和 Mearns（1986）提供了加里东期麻粒岩测年的实例。

挪威西部已转换成榴辉岩矿物（石榴子石和绿辉石）的辉长岩，仍保持火成岩的残留结构，在加里东期的变质作用中没有达到同位素平衡。相反的是，已转化成榴辉岩的附近围岩得到的矿物等时线具非常低的离散度（MSWD = 0.1）和（400 ± 16）Ma 的典型加里东期变质年龄。两种榴辉岩相反的行为不可能是 P、T 条件的变化，因为它们相互分布在 1 km 的范围内。然而，榴辉岩相围岩由于渗透变形与重结晶作用完全丢失了以前的结构。Mork 和 Mearns 认为，为了达到矿物相间完全的钕同位素平衡必须达到这样的物理破坏。

检查 400 Ma 时变辉长岩的 Sm-Nd 数据（图 3-10）表明，该岩石中同位素均一化的主要障碍是单斜辉石相。因为普通辉石向绿辉石的转变仅要求相当少量的阳离子交换，在该矿物中 Sm-Nd 系统的完全重新启动几乎没有见到。相反，石榴子石取代斜长石必须要有主要的化学交换和结构重组，因此，完全的重新启动成为可能。所以，石榴子石-全岩等时线比早期榴辉岩测年研究中使用的石榴子石-单斜辉石对更可靠（如 Griffin 和 Brueckner，1980）。

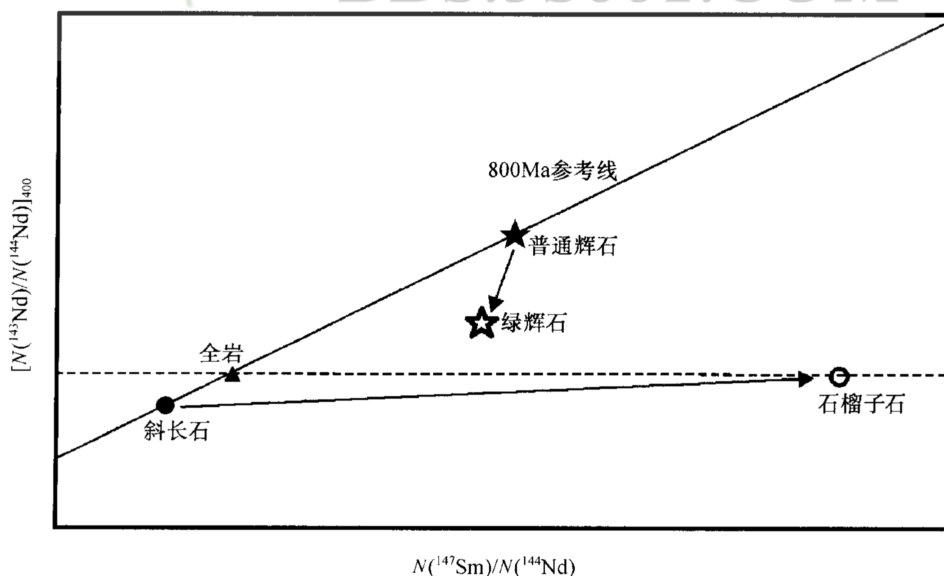


图 3-10　在辉长岩被榴辉岩矿物交代的过程中 Sm-Nd 再活化的示意图
（据 Dickin，1995）

Vance 和O'Nion(1990)认为，石榴子石年代学与其他方法（如用于测定变质冷却历史的 Ar-Ar 和 Rb-Sr 法）相比，是对前进变质作用定年的有力工具。石榴子石广泛分布于变泥质岩石中，且响应前进变质作用的 P、T 条件的变化。因为石榴子石中阳离子扩散速率非常慢，它们的化学（包括 Sm-Nd 系统）通常在冷却的过程中被保留下来。石榴子石的化学成分可用来计算它们生长的 P、T 条件，与年龄数据相结合，对高级变质地体提供了测定前进变质 P、T-t（时间）路径的方法。Burton 和O'Nion(1991)在挪威北部 Sulitjilma 元古宙表壳岩系的加里东期区域变质作用研究中说明了该方法的应用。

Burton 和 O'Nions 使用 Sm-Nd 和 U-Pb 等时线法测定了与含石墨和无石墨带相邻的石榴子石增长的年龄。如图 3-11 所示的一个例子，其石榴子石边部与核部是截然不同的。像预期的那样，边部给出稍年轻的年龄。注意到核部与全岩成分回归；而边部仅与基质成分回归，因为这是岩石中在石榴子石生长时边部以扩散形式接触的惟一部分。

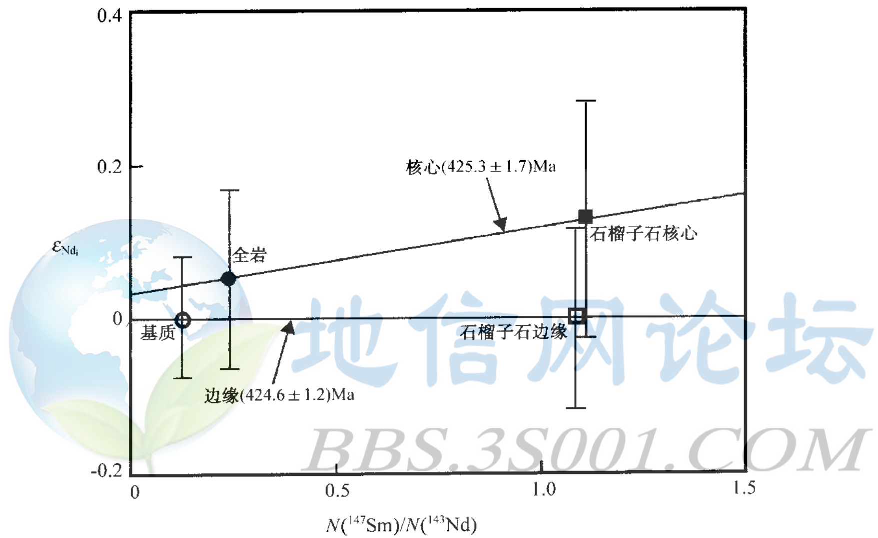


图 3-11　无石墨变泥质岩全岩-石榴子石核与基质-石榴子石边缘对的 Sm-Nd 等时线
（据 Burton 和 O'Nions, 1991）
误差线表示内部分析精度

Sm-Nd 和 U-Pb 技术的一致结果为石榴子石-基质对的年龄确定了前进变质矿物增长年龄的强有力证据。当它与温度数据配对（图 3-12），便指示石榴子石增长首先出现于含石墨组合中，随后在更高的温度下出现于无石墨组合中。由后者组合中的石榴子石边缘记录了峰值变质条件。因此，计算出的平均增热率为 9℃/Ma。另一方面，白云母和黑云母的 Rb-Sr 矿物年龄被用来推断冷却速率，为 4℃/Ma（图 3-12）。

第二节　Nd 同位素演化与模式年龄

DePaolo 和 Wasserburg（1976a）对地球火成岩作了第一次 Nd 同位素测定。当他们将这些岩石的年龄与初始比值在 Nd 同位素随时间演化的图上投点时，他们发现太古宙火成

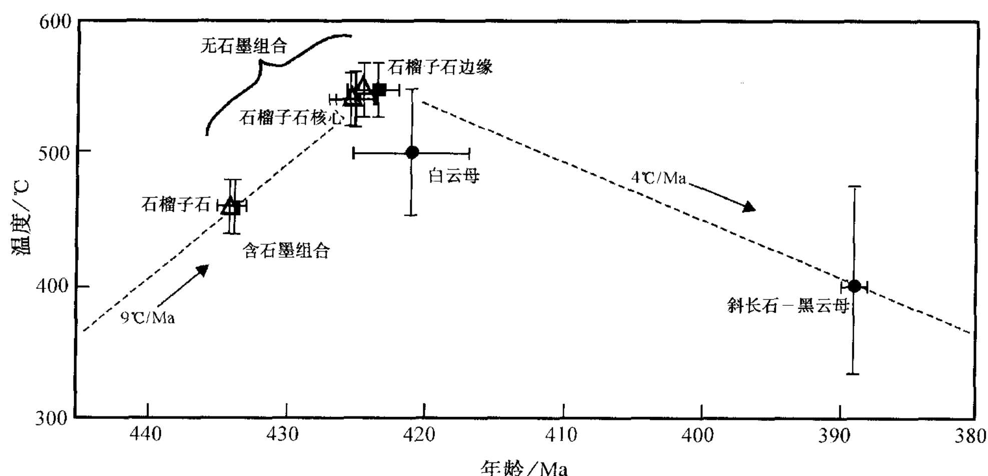


图 3-12　挪威北部 Sulitjilma 表壳岩系温度-时间图解

（据 Burton 和 O'Nions，1991）

进变质加热速率来自石榴子石 Sm-Nd 年龄（空心三角）

和 U-Pb 年龄（实心方块）；退变质冷却速率来自 Rb-Sr 年龄

岩所具的初始比值与陨石预测的球粒陨石均一源（CHUR）的演化显著一致（图 3-13）。CHUR 演化路径通常以直线画出，但是，事实上由于^{147}Sm 的有限半衰期（大约 106 Ga），它是一条非常缓的曲线。

由于 Sm 和 Nd 是稀土元素（REE），原子序数上仅差 2，它们的化学性质非常类似，在晶-液过程中仅经历轻微的相对分馏。这意味着在地球岩石中，^{143}Nd/^{144}Nd 比值偏离 CHUR 演化线相对于该曲线是小的（图 3-13）。因此，DePaolo 和 Wasserburg 提出了一种表示法，初始比值可以相对于 CHUR 演化线的万分偏差来表示，称之为 ε 单位（ε_{Nd}）。数学上，该表示法定义为

$$\varepsilon_{Nd}(t) = \left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}(t)}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}(t)} - 1\right] \times 10^4 \qquad (3-3)$$

式中 t 指的是计算 ε_{Nd}时的时间。ε 表示法的另一个优点是将所有的数据标准化至 CHUR，它去掉了对 Nd 分析是利用金属还是氧化物的不同分馏校正的影响。

同源岩浆岩套的初始比值传统上是由等时线与纵坐标的交点来确定。这些初始比值然后通过与 CHUR 同位素演化到此时的值相比可计算出 ε_{Nd}值。然而，大多数岩套中 Sm/Nd 比值差的分散引起初始比值测定的误差放大。早期 Nd 同位素研究中，在等时线套中该问题由分异岩石包体来解决，因为仅仅通过使用高 REE 分布斜率（低 Sm/Nd）有可能计算出精确的初始比值。然而如前所述，如果用于构筑等时线的分异系列，由于地壳混染的不断加深而具变化的初始比值，该方法可能给出错误的结果。

使用 ε 表示法，DePaolo 和 Wasserburg（1976b）在 ε_{Nd}对时间图上给出了大量的 Nd 同位素数据（图 3-14）。他们注意到大陆火成岩全部时间内具非常接近 0 的 ε_{Nd}值。的确，太古宙岩石的误差范围与 0 重叠，表明了大陆火成岩来自具球粒陨石 REE 型式的源，可能代表着自地球形成以来原始物质的保存。

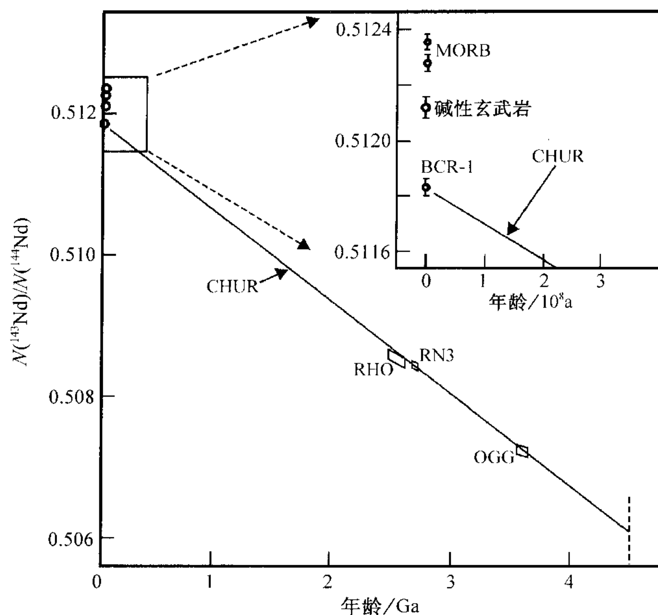


图 3-13　$^{143}Nd/^{144}Nd$ 对时间图解

（据 DePaolo 和 Wasserburg，1976a）

表示地球岩石的早期初始 Nd 同位素比值紧密对应于球粒陨石增长线；
OGG—西格陵兰 Amisoq 片麻岩，RN3—加拿大 Preissac-Lacorne 岩基，
RHO—津巴布韦大岩墙，BCR-1—美国哥伦比亚河玄武岩

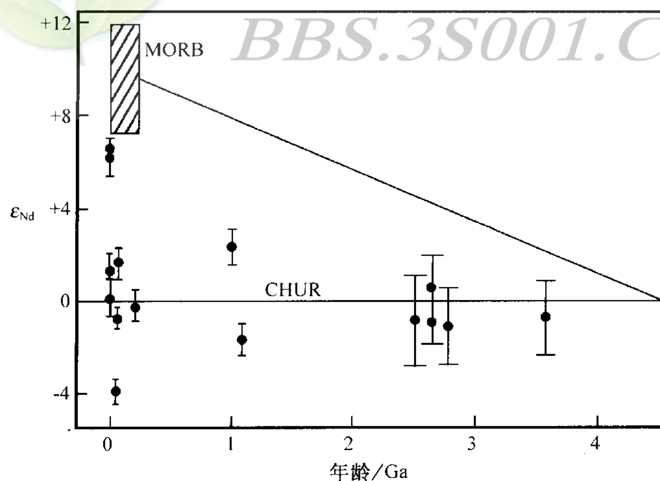


图 3-14　以 ε 单位表示的 Nd 同位素随时间演化与球粒陨石演化线的偏差

（据 DePaolo 和 Wasserburg，1976b）

一、球粒陨石模式年龄

DePaolo 和 Wasserburg（1976b）认为，如果球粒陨石均一源（CHUR）的演化线定义了大陆火成岩全部时间的初始比值，那么任何地壳岩石的$^{143}Nd/^{144}Nd$ 和$^{147}Sm/^{144}Nd$ 的测

定将给出该岩石（或其前身）从球粒陨石源起源的模式年龄。如果在地壳从地幔抽提过程中存在充分的 Nd/Sm 分馏，而给出地壳和地幔演化线的合理分开（图 3-15），并且具精确的交点。模式年龄由下式给出：

$$T_{\mathrm{CHUR}}=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln\left[1+\frac{\left(\frac{^{143}\mathrm{Nd}}{^{144}\mathrm{Nd}}\right)^{0}_{\mathrm{sample}}-\left(\frac{^{143}\mathrm{Nd}}{^{144}\mathrm{Nd}}\right)^{0}_{\mathrm{CHUR}}}{\left(\frac{^{147}\mathrm{Sm}}{^{144}\mathrm{Nd}}\right)^{0}_{\mathrm{sample}}-\left(\frac{^{147}\mathrm{Sm}}{^{144}\mathrm{Nd}}\right)^{0}_{\mathrm{CHUR}}}\right] \tag{3-4}$$

DePaolo 和 Wasserburg 认为，如果样品的 Sm/Nd 比值自从其从球粒陨石源（当作地幔源）分离以来没有受到扰动，那么 T_{CHUR}可提供各种岩石的地壳形成年龄。许多元素研究指出，与沉积岩形成有关的风化和低温变质作用过程（如 Haskin 等，1966）甚至高级变质作用过程中（Green 等，1969）在全岩尺度上 REE 相对不活泼。这种不活动性图示表示就是，在变质和沉积事件中在图 3-15 中上地壳样品的演化线不会偏转。

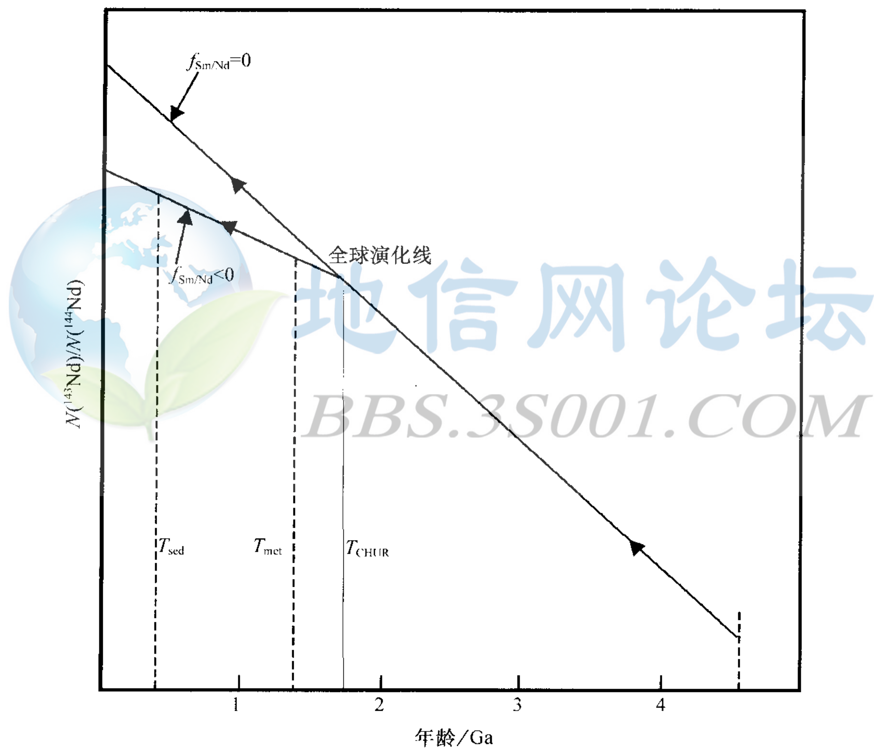


图 3-15　Nd 同位素随时间演化图

（据 McCulloch 和 Wasserburg，1978）

示意性地说明了模式年龄的理论，T_{met}为变质事件的年龄，

T_{sed}为侵蚀沉积事件的年龄，f 为样品 Sm/Nd 比值相对于全球的分馏

McCulloch 和 Wasserburg（1978）在着重测定几个克拉通（主要来自加拿大地盾）岩石样品的地壳形成年龄时在模式年龄研究中应用了这些假定。McCulloch 和 Wasserburg 发现苏必利尔、斯拉夫及丘吉尔构造省的杂岩样品 Nd 模式年龄在 2.5～2.7 Ga 的范围内。在前两个地区中，以前测定的 K-Ar 和 Rb-Sr 年龄已给出了相同的结果。但丘吉尔省以前

一直被认为在新的变质作用下重新启动过，得到2.7 Ga的模式年龄，比先前测定的K-Ar年龄大约老0.8 Ga。这些数据支持了地壳幕式增长的模式，说明2.5～2.7 Ga前是显著广泛的大陆增生期。相比，格林威尔省杂岩得到的模式年龄为0.8 Ga，并没有揭示出任何太古宙成分，表明它是更近的地壳增生到先存的地盾中。然而，该样品决不代表格林威尔省的全部，它也包含着重熔的太古宙和古元古代地壳体（Dickin和McNutt，1989）。

尽管Nd模式年龄一般用于地壳从地幔分离的时间，也作了其他更多特别的应用研究。Richardson等（1984）通过测定金刚石中石榴子石包裹体的年龄研究了南非地幔岩石圈中金刚石形成的时间。分析的三个样品，每一个由几百个亚钙石榴子石包裹体复合组成，得到总的10～45ng的Nd。由这些样品中放射成因的Nd得到3.19～3.41 Ga的T_{CHUR}年龄（图3-16）。这些证据与金刚石生长的亚固相线温度的证据（根据金刚石中石榴子石－橄榄石包裹体的平衡）相结合，表明在南非克拉通下自古太古代开始就存在大陆岩石圈。该物质可能代表了3.5 Ga老的科马提岩抽提后的残留相。

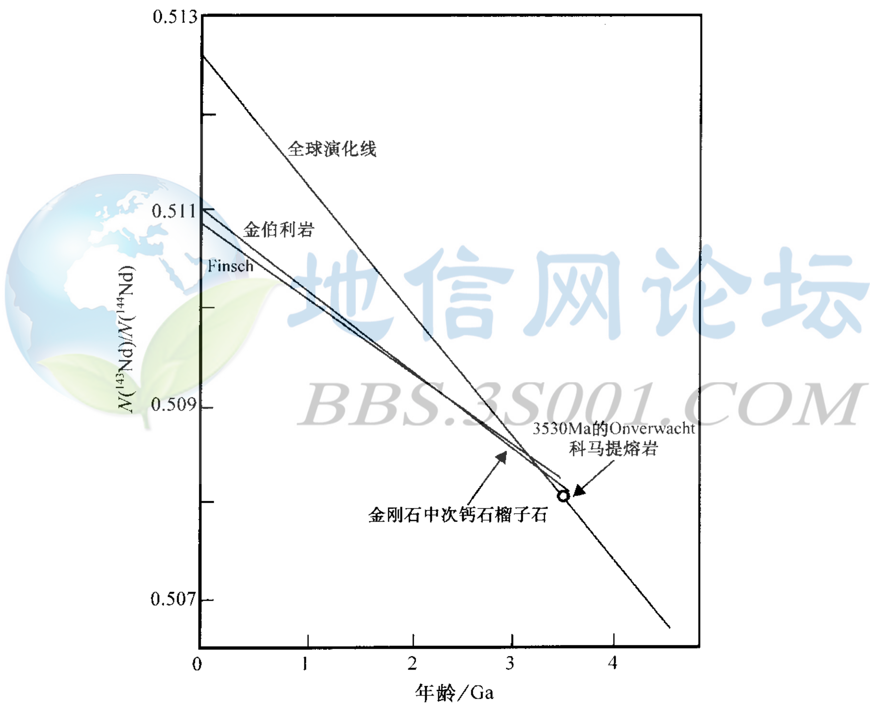


图3-16　南非金刚石中硅酸盐包裹体Nd同位素随时间演化图解

（据Richardson等，1984）

说明了Nd模式年龄的计算结果

Onverwacht熔岩的初始Nd同位素比值标于图上以供对比

二、亏损地幔模式年龄

当看到太古宙深成岩对CHUR的Nd同位素演化线的良好拟合时，DePaolo和Wasserburg（1976b）也注意到年轻的洋中脊玄武岩（MORB）在CHUR演化线之上+7到+12个ε单位（图3-14）。他们认识到位于CHUR演化线的误差范围内的太古宙大陆火成岩能令人信服地位于以不断增加的Sm/Nd比值和$^{143}Nd/^{144}Nd$比值为特征的亏损地幔演化线

上。然而，他们根据与月球 Nd 同位素演化的对比，对大陆火成岩乐于用球粒陨石源而没有采用此模式。

年龄为 3.3～4 Ga 的月球玄武岩表现出宽变化范围的初始 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值，等同于对 CHUR，其变化从 +7 到 −2 的 ε 单位（图 3-17，Lugmair 和 Marti，1978）。这种分布表明在月球上很早就出现了 Sm/Nd 分馏，且不存在具有球粒陨石 Sm/Nd 比值的长期均一岩浆源。1976 年分析的所有太古宙地球岩石没有表现出位于 CHUR 误差之外的分散的事实，导致 DePaolo 和 Wasserburg（1976b）得出地球没有经历早期分异的结论，或者是即使分异了，也已由对流作用再均匀混合。

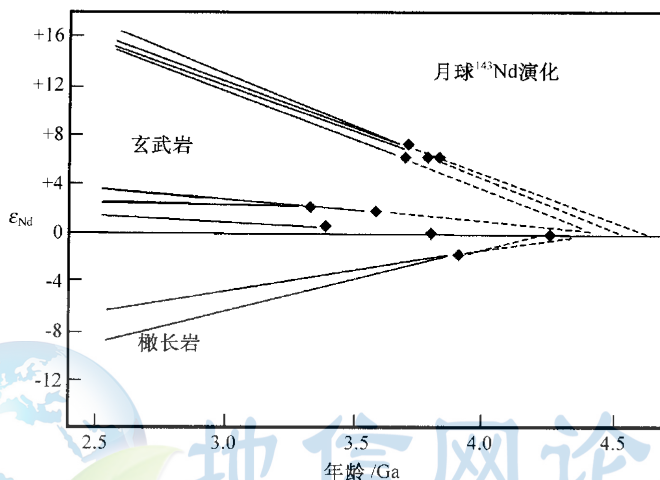


图 3-17　月岩的 ε_{Nd}随时间演化图解
（据 Lugmair 和 Marti，1978）
表明在月球库之间很早就发生了 Sm/Nd 分馏

该模式中缺少元古宙的 Nd 同位素数据是其严重的弱点，因为它留下了太古宙 CHUR 与现代 MORB 亏损源（=增高的 Sm/Nd 比值）数据之间的空缺，及两者之间关系的问题。填补此空缺的重要阶段是对科罗拉多 Front Range 的元古宙变质基底的研究（DePaolo，1981）。来自爱达荷 Springs 组的 4 个变火山岩和两个紫苏花岗质麻粒岩用 Sm-Nd 等时线法测定了年龄。另外，对以前用 Rb-Sr 全岩法测定过年龄的 3 个深成岩（Boulder Creek，Silver Plume 和 Pikes Peak 花岗岩类）也作了 Nd 同位素和 Sm/Nd 测定。所有这些样的初始 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值都投点在图 3-18 的 ε_{Nd}对时间图上。

爱达荷 Springs 变火成岩集中于 $\varepsilon_{Nd}(t) = +3.7 \pm 0.3$，表明它们在 1.8 Ga 相对于 CHUR 来自亏损地幔源。Boulder Creek 样品也具正的 ε_{Nd}值（+1.7 到 +3.5），而 Silver Plume 和 Pikes Peak 花岗岩具不断降低的 ε_{Nd}值，位于爱达荷 Springs 地壳平均 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 演化线上，表明它们包含了大量 1.8 Ga 的基底重熔成分。

DePaolo 对爱达荷 Springs 和现代岛弧数据拟合了一条二次曲线（图 3-18），代表了钙碱性岩浆作用源区的不断亏损的 Nd 同位素演化。该曲线在古太古代紧靠 CHUR 演化线，但向现在不断偏离，相对于 CHUR，在时间 T，该亏损源的成分由下式给出：

$$\varepsilon_{Nd}(T) = 0.25T^2 - 3T + 8.5 \qquad (3-5)$$

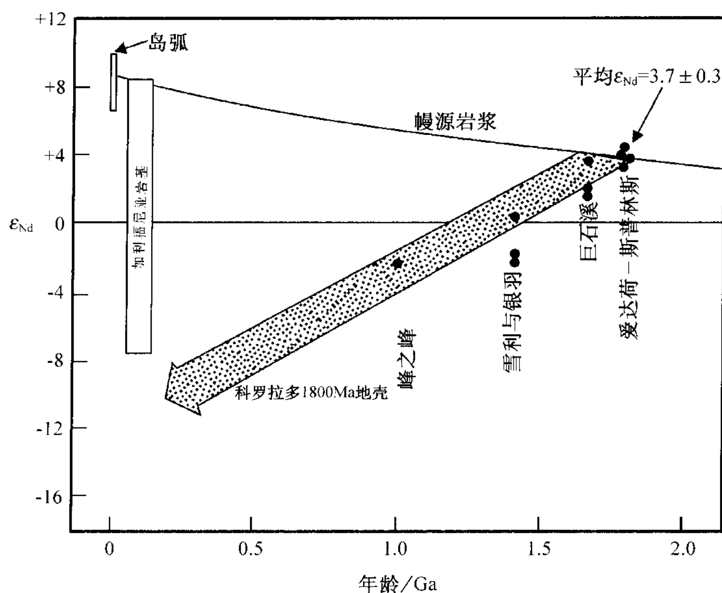


图 3-18　ε_{Nd}随时间变化关系图解

（据 DePaolo，1981）

表示科罗拉多数据相对于亏损地幔演化曲线模式的关系

使用该亏损地幔曲线计算的 Sm-Nd 模式年龄记为 T_{DM}。DePaolo 认为 T_{DM}模式年龄比 T_{CHUR}更精确地指示“地壳形成年龄”。例如，McCulloch 和 Wasserburg 的格林威尔杂岩异常低的 0.8 Ga T_{CHUR}被修改成 1.3 Ga T_{DM}年龄，与得克萨斯 Llano 抬升的年龄相一致，被解释为相同省的一个部分。

由于 DePaolo（1981）的元古宙亏损地幔的发现，新的分析激励着亏损地幔源演化的重新解释。例如，DePaolo（1983）利用新发表的前寒武纪玄武岩数据计算了具有曲线形式的更亏损地幔演化曲线。然而，新太古代曲线中不充分的数据随后由来自加拿大和南非

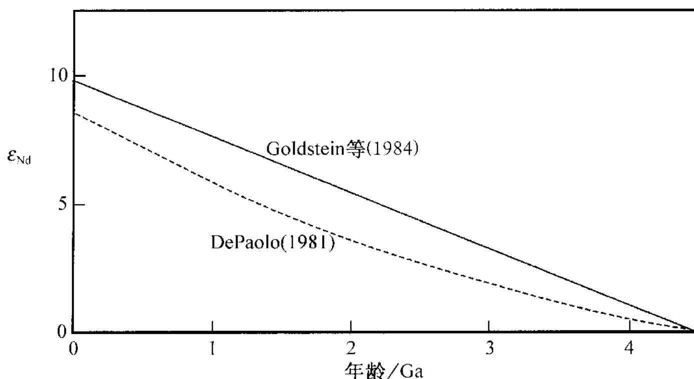


图 3-19　最广泛使用的两个亏损地幔演化模式的 ε_{Nd}随时间变化关系图解

（据 Dickin，1995）

虚线为 DePaolo（1981）的模式；实线为 Goldstein 等（1984）模式

的太古宙科马提岩的分析数据补充（Chauvel 等，1983）。随后，Nelson 和 DePaolo（1984）根据元古宙玄武岩的成分和由 Claoue-Long 等（1984）计算出的 Kambalda 在 3.2 Ga 时非常亏损的 $+3\varepsilon_{Nd}$值，建议使用上凸的亏损地幔曲线。

对 DePaolo（1981）模式的另一重要选择是 Goldstein 等在 1984 年提出的（图 3-19）。该模式假定从 4560 Ma 时 $\varepsilon_{Nd}=0$ 到现在（0 Ma）$\varepsilon_{Nd}=+10$（MORB 成分）地幔是线性亏损的（即现今$\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}=0.51315$，$\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd}=0.2137$），并对来自美国西南及格陵兰的古元古代绿岩（Nelson 和 DePaolo，1984；Patchett 和 Arndt，1986）作了良好的拟合。在这些岩套中最亏损的 ε_{Nd}值可能是裂谷环境中的几乎没有地壳混染的溢流玄武岩。然而，对于计算形成于弧环境中的英云闪长质造壳岩石的地壳抽提年龄这并不是最合适的地幔模式，这些岩石具比现今扩张脊较少亏损的 Nd 同位素特征。

第三节　模式年龄与地壳过程

如上面所总结的，Sm-Nd 模式年龄方法的主要应用之一就是测定所谓的“地壳形成”或“地壳抽提”年龄。然而，当长期或复杂的地质历史没有更直接测定地壳年龄方法时，Sm-Nd 法最常被应用。当应用到全岩系统时，Sm-Nd 模式年龄方法的力量之一就是它不受侵蚀、沉积、高级变质作用甚至地壳熔融事件的限制。然而，这些过程可能引起模式年龄解释的复杂性。因此，为了预测复杂环境中的行为，在很好限制的条件下考察 Sm-Nd 系统学变得很重要。

一、沉积作用

侵蚀作用中的 Sm-Nd 系统行为可通过对比由河流携带颗粒计算的模式年龄与分水岭区沉积物源区平均地质年龄的对比来加以考察。Goldstein 和 Jacobsen（1988）完成了美洲河流中颗粒的此类研究。他们发现流过原始火成岩的河流携带了精确反映源区地壳存留年龄的沉积物（图 3-20）。流过沉积岩分水岭的河流没有适当加以证明，因为它们源区的地壳存留年龄还没有适当地定量化。

沉积作用中 Sm-Nd 系统的行为可通过对比沉积物不同大小部分的 Nd 模式年龄对比加以证明。早期对来自亚马逊河底部沉积物的研究（Goldstein 等，1984）发现不同大小部分给出仅非常小范围的地壳存留年龄（1.54～1.64 Ga），尽管总 $w_{(Nd)}$巨大的范围（$17\times10^{-6}\sim47\times10^{-6}$）。Awwiller 和 Mack（1991）对来自 Rio Grande 和密西西比河的泥与沙级沉积物发现了类似吻合的模式年龄。然而，大河底部的沉积物对指示化学均一性可能是非典型的。

为了证实深海浊积岩是否显示类似的均一化程度，McLennan 等（1989）对比了来自几个不同构造环境的浊积岩中沙和泥质对的模式年龄（图 3-21）。他们发现是相当可变的，一些对显示出模式年龄的良好吻合，而其他的一些存在较大的差别。这些变化可能反映了沉积物的岩石组成特征。具小于 5％岩屑火山碎屑的成熟被动大陆边缘沉积物与具大约 90％的岩屑火山碎屑两者都显示了沙和泥质部分的模式年龄有良好吻合（实心符号）。这些均一类型的沉积物因此可以给出有用的模式年龄限制。相反，具中等分数火山碎屑物质的沉积物给出不一致的模式年龄（空心符号）。后者在大陆边缘占绝大多数，它们是古

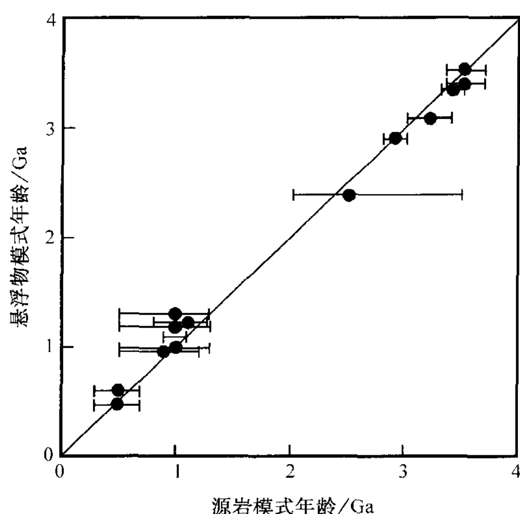


图 3-20　汇水盆地内河流颗粒的 Nd 模式年龄对岩石面积加权的平均地壳存留年龄图解

（据 Goldstein 和 Jacobsen，1988）

数据仅说明火成岩变质岩区的汇水盆地

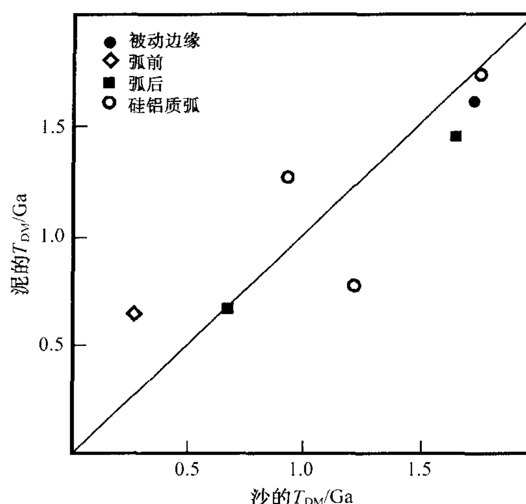


图 3-21　不同构造环境中深海浊积岩的泥质对沙质部分的亏损地幔模式年龄图解

（据 McLennan 等，1989）

老大陆碎屑与年轻火山岩碎屑在不同颗粒大小的部分中具有不同的混合比造成的。因此，大陆弧对地质事件提供差的模式年龄限制。

二、变质作用

Stille 和 Clauer（1986）及 Bros 等（1992）已经证明了炭质（黑色）页岩中显微粘土矿物的 Sm-Nd 系统可由成岩作用重新启动。他们证明在一些情况下，次显微大小的颗粒能产生 Sm-Nd 等时线，他们解释为测定了成岩作用的年龄。如果粘土矿物的 Rb-Sr 定年由碎屑继承性可被扰动，这种年龄的精确性还有待证明。然而，矿物学尺度上的 REE 成

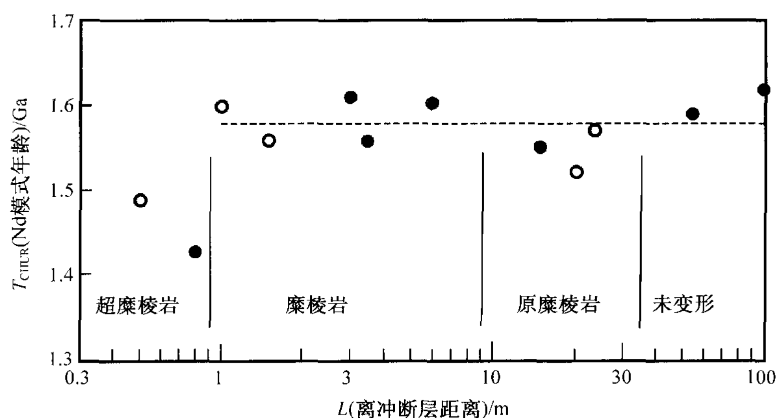


图 3-22　Harquahala 冲断层中花岗岩样品 T_{CHUR}模式年龄与离冲断面距离的函数关系

（据 Barovich 和 Patchett（1992）数据成图）

空心与实心符号指两个不同的剖面；竖线表示不同变形带的近似边界

岩活化并不意味着全岩尺度上 Sm-Nd 系统的开放。

与成岩作用中 Sm-Nd 开放系统的认识相反，Barovich 和 Patchett（1992）证明即使在严重的变质变形中花岗质岩的全岩 Sm-Nd 系统仍保持未受扰动。他们研究了切过元古宙 Harquahala 花岗岩的 60 m 宽的中生代韧性剪切带，发现在两个不同的剖面中冲断面 1 m 的范围内，变形增加的花岗岩样品产生围绕 1.58 Ga 的窄范围 T_{CHUR}模式年龄（图 3-22）。即使在显示斜长石广泛的绢云母化和大量绿帘石增长的样品中仍然保持封闭系统行为。仅在离主冲断面小于 1 m 的超糜棱岩中观察到模式年龄仅 150 Ma 的减少，可能是由于紧挨冲断面引起方解石脉和强烈蚀变的高通量流体所致。

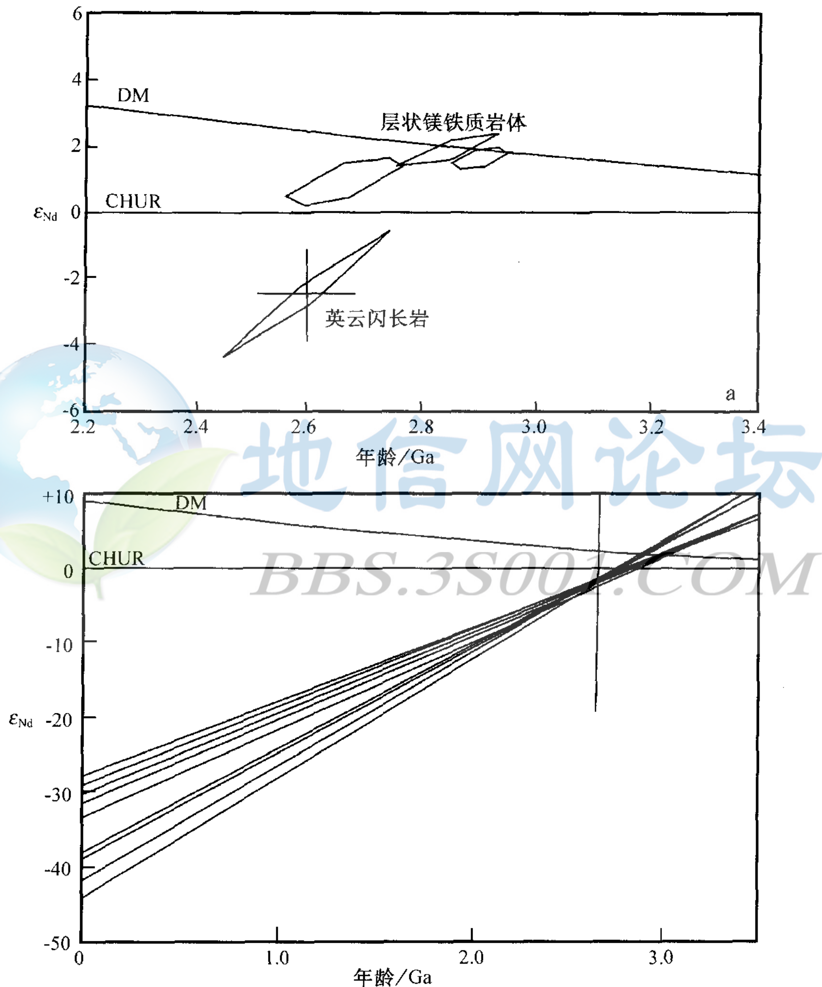


图 3-23　苏格兰西北 Lewisian 麻粒岩 Nd 同位素演化图

（据 Whitehouse，1988）

左上为 Scouriemore，Aciltibue 和 Drumbeg 层状镁铁质体、英云闪长岩 4 个岩套的初始比值；左下为单个英云闪长质片麻岩的 Sm-Nd 演化线

苏格兰西北 Lewisian 麻粒岩表明，在麻粒岩相变质作用中全岩 Sm-Nd 模式年龄具明显的重启动（Whitehouse，1988）。由英云闪长质片麻岩 10 点的 Sm-Nd 等时线得到的年

龄为 2.60 Ga，及相对于 CHUR 的 -2.4ε（t）初始比值。该等时线被认为测定了变质事件。然而，这些相同的片麻岩 T_{DM}模式年龄落在 2.84～3.04 Ga 的范围内，平均为 2.93 Ga（图 3-23b)。这些年龄被变质作用轻微扰动，但仍然给出了非常接近 Drumbeg 镁铁质杂岩的未扰动的 2.91 Ga 的等时线年龄。

Nelson 和 DePaolo（1985）试图通过考虑有限的地壳深熔事件壳内重熔条件下对模式年龄扰动的上限。从地壳熔融模式（Hanson，1978），他们估计由壳内熔融过程可能引起的最大量 Sm/Nd 分馏（Δ）是先存样品 Sm/Nd 与球粒陨石 Sm/Nd 间分馏的 20%。DePaolo 和 Wasserbugr（1976）定义的分馏因子为：

$$f_{Sm/Nd}=\frac{^{147}Sm/^{144}Nd_{sample}}{0.1967}-1 \qquad (3-6)$$

用此表示法，由壳内分馏事件引入的亏损地幔模式年龄的误差由下式给出（陈岳龙等，1997)：

$$ErrT_{DM}=\frac{\Delta f^{f/s}_{Sm/Nd}}{\Delta f^{f/D}_{Sm/Nd}}(T_{CF}-T_{m}) \qquad (3-7)$$

式中：T_{CF}是真实的地壳形成年龄；T_m 是部分熔融事件的年龄。这种误差放大如图 3-24 所示。此问题通过分析熔融年龄相当接近于它们形成年龄（<300 Ma?）的样品可最小化。

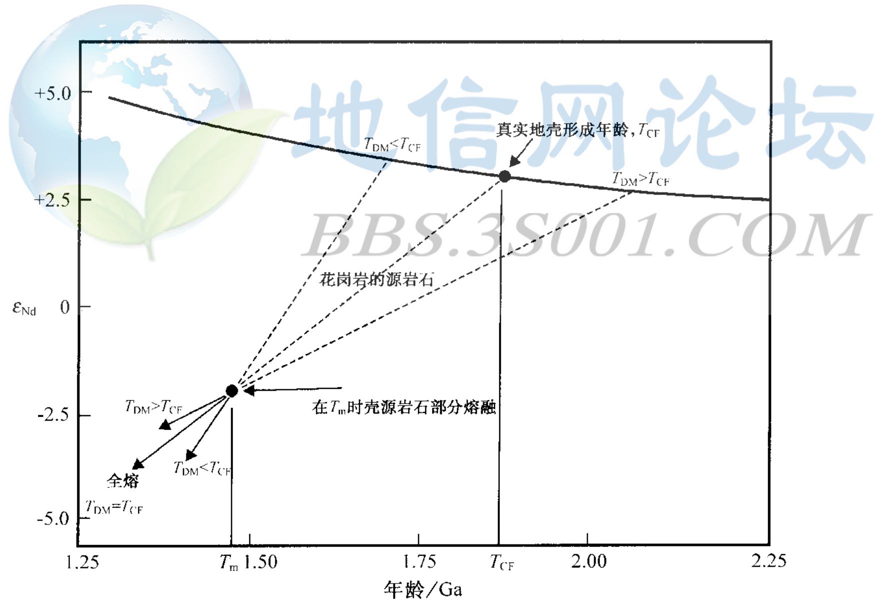


图 3-24　壳内深熔过程中由于 Sm/Nd 分馏引起的模式年龄的可能误差的 Nd 同位素系统示意图
（据 Nelson 和 DePaolo，1985）

壳内熔融在模式年龄上引起相当小的扰动的证据激励着利用花岗质深成岩测定与之相组合的围岩地壳形成年龄（假定花岗岩是这些围岩的深熔产物)。该方法的优点是利用最小数量的分析对大区域基底填图，因为每个深成岩体可能是大量地壳成分的平均。Nelson 和 DePaolo（1985）很大影响地利用它填出了美国中部巨型带的地壳形成年龄（图 3-25)。

因为显生宙覆盖掩盖了美国中部大部分基底，仅能利用钻孔岩心或钻孔岩屑进行定年，因此，使用此方法是合适的。

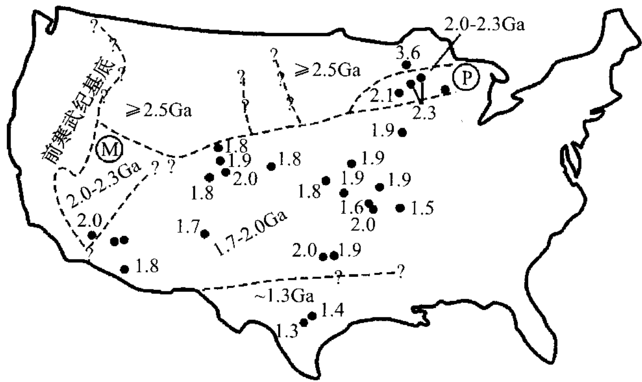


图 3-25　美国 Nd 模式年龄划分的省

（据 Bennett 和 DePaolo，1987）

M—Mojavia 地块；P—Penokean 地块

胡霭琴等（1997）对新疆北部出露的变质岩所作的 Nd 模式年龄研究表明，可以分出以最大模式年龄为特征的塔里木北缘区（3.5 Ga）、2.4～2.3 Ga 的天山区、1.5Ga 的准噶尔区及具复杂模式年龄分布的阿尔泰区（最大达近 2.5 Ga，此外还有 1.5～1.0 Ga 与 0.9～0.6 Ga 两个峰值）等 4 个次级构造单元（图 3-26）。

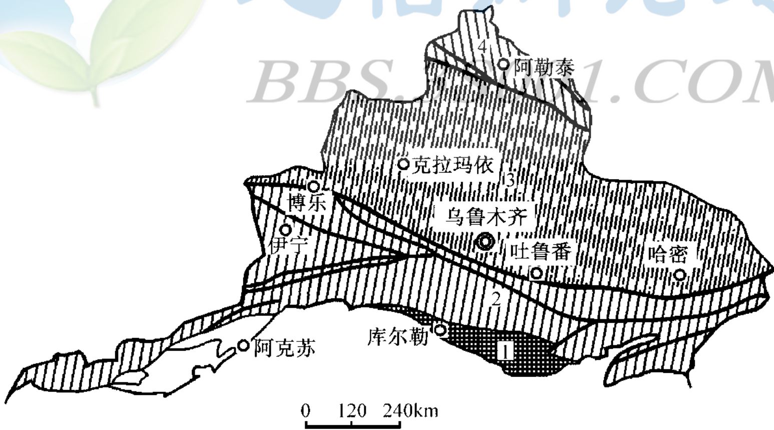


图 3-26　新疆北部不同时代大陆基底分布示意图

（据胡霭琴等，1997）

1—塔里木北缘；2—天山地区；3—准噶尔地区；4—阿尔泰地区

陈岳龙等（2000）对扬子克拉通西缘所作的 Nd 模式年龄研究结果表明，长期以来被当作太古宙、出露于康定—卢定—冕宁一带的 TTG－角闪岩－麻粒岩杂岩体，其模式年龄大多在 1.2 Ga 以内；而出露于云南境内以苴林群为代表的变质基底及花岗岩类的 Nd 模式年龄变化范围大，且多数大于 1.2 Ga（图 3-27）。这就说明扬子克拉通西缘的地壳具

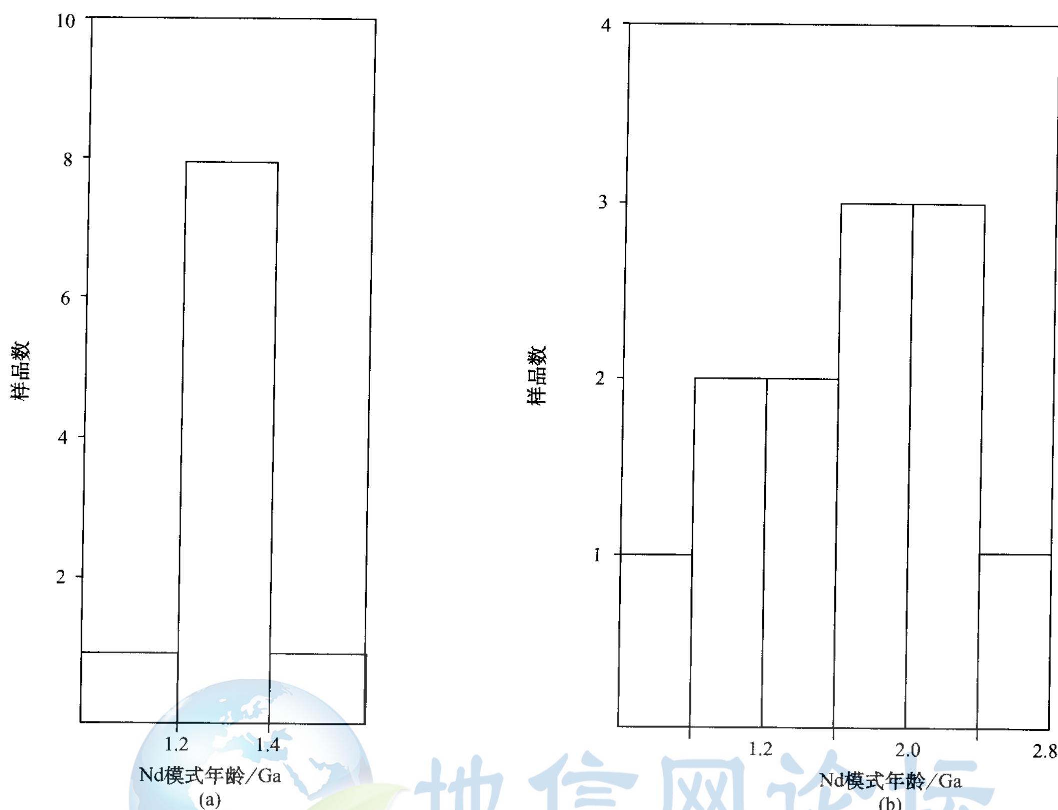


图 3-27　扬子克拉通西缘 Nd 模式年龄分布图

（据陈岳龙等，2000）

（a）图为以康定群为代表的西缘北部的模式年龄；

（b）图为以苴林群为代表的云南境内变质岩与花岗岩的模式年龄

复杂的演化历史，它可能是由不同的微块拼合而成的。事实上，我们对四川冕宁沙坝出露的片麻岩-麻粒岩-角闪岩的 Sm-Nd 同位素地质年代学研究表明：它们应形成于新元古代（陈岳龙等，2001）。

因此，Nd 模式年龄填图对限定不同地壳省的地理范围是一种有效的方法。但是所得到的模式年龄省的地质年代学证明需由其他方法加以确定。

第四节　Nd 模式年龄与地壳增长

地壳在地质时间内一直是增长的还是大约维持恒定的体积是地质学中最基本的问题之一，但要作出结论性的证明是困难的。因此，根据 Nd 同位素证据从三个方面加以讨论。

一、地壳增生

透过年轻的热事件并测定大陆岩石形成年龄的 Sm-Nd 方法的能力使得该方法理想地适用于作出现今地壳基底的年龄分布图。这便得到了不考虑全部时间内地壳再循环进入地幔的大陆增长史。

作出大致年龄结构图的企图起始于在 Sm-Nd 分析的开发前，使用 Rb-Sr 法（Hurley 等，1962）。Hurley 等将 Rb-Sr 等时线年龄与假定地幔 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.708 的模式年龄进行对比。总体上，两个值是相关的，使得他们假定等时线年龄测定了从地幔抽提的时间。尽管我们现在知道 Rb-Sr 系统太容易重启动以致不能得到古老地体的可靠地壳抽提年龄及地幔增长线也具比 0.708 更低的放射成因锶，但这是一种简单易行的方法。Hurley 等为了计算不同年龄省的大陆基底的大约面积将此方法用于北美大陆（图 3-28）。

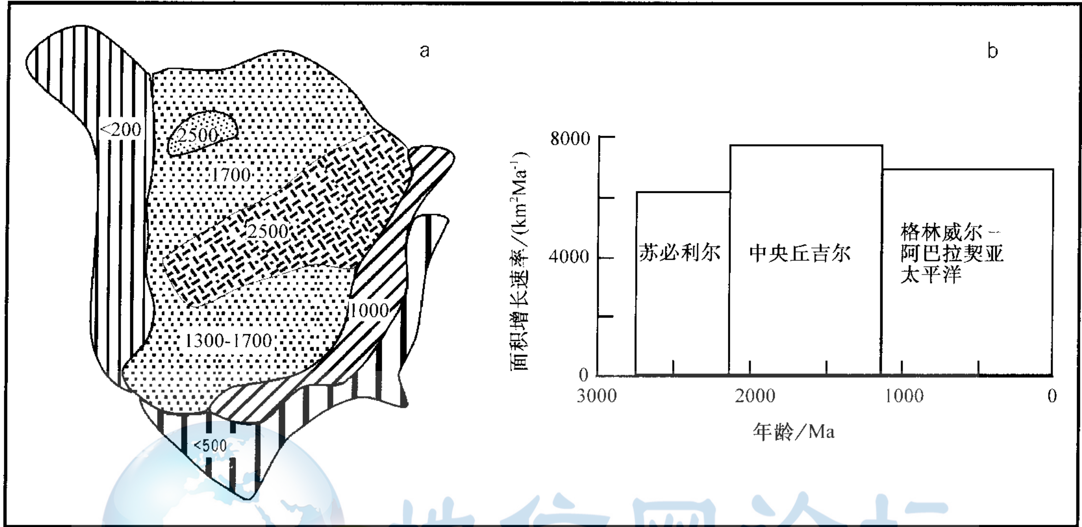


图 3-28　由不同 Rb-Sr 年龄省构成的北美地壳

（据 Hurley 等，1962）

a—以 Ma 表示的不同年龄省；b—增长速率对时间的直方图

Hurley 和 Rand（1969）将此方法扩展到包括世界陆地面积 2/3 的地区（因为没数据，不包括前苏联和中国）。K-Ar 数据被用于从更有限的 Rb-Sr 配套数据的地理外推，但要注意的是前者为重新启动的。Rb-Sr 模式年龄计算使用改进的地幔 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 增长曲线，得到的值现稍老于视结晶年龄。Hurley 和 Rand 的数据提供在积累地壳年龄分布对时间的图上（图 3-29 曲线 1）。从这些数据看起来地壳的增长随时间低程度加速。然而，更近来的研究已得到不同形状的曲线。

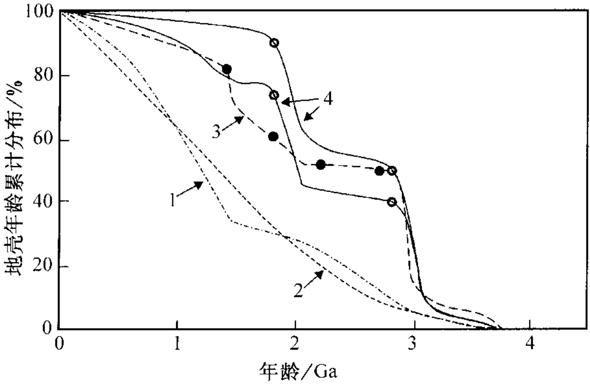


图 3-29　累计基础上估计的大陆增长速率

（据 Dickin，1995）

1—Hurley 和 Rand（1969）；2—Tugarinov 和 Bibikova（1976）；3—Nelson 和 DePaolo（1985）；4—Patchett 和 Arndt（1986）

Nelson 和 DePaolo（1985）完成了与 Hurley 等（1962）可比范围的研究，他们使用 Nd 模式年龄填出了美国基底的年龄结构图。Nelson 和 DePaolo 发现 Nd 模式年龄显著老于火成岩结晶年龄，导致中部大陆古元古界速率估计的大量

增加。这些数据，结合近来发表的加拿大地盾的年龄，导致与 Hurley 等（1962）的模式相比，北美克拉通估计平均年龄的激增。该图形得到 Patchett 和 Arndt（1986）的进一步证实，他们进一步放大了北美新增古元古界（1.9 Ga）地壳基底的估计面积。这便得到了对时间的地壳形成曲线，表明了出现于地球历史的中期新地壳增生的最大速率（图 3-29 曲线 4）。

二、沉积物源区年龄

作为大陆增长模式的支持者 Armstrong（1981）认为，各种方法说明的大陆增生记录（如前所述）并没有证明大陆面积在全部地质时间内实际增长了，如果由沉积物消减的地壳再循环进入地幔等于消减带上新地壳形成，4.5 Ga 前的大陆面积等于现今大陆面积的模式可以得到随时间的视地壳增长。

老的地壳体可被造山作用缩短，而后由侵蚀和沉积消减作用夷平。然而，一些沉积物应可逃避此再循环过程并提供老的、再循环地体的记录。因此，寻找大陆质量恒定性或增长性的证据转向沉积物记录。透过侵蚀和沉积作用而到其原始地壳抽提事件的 Nd 模式年龄使得它对此研究成为理想的工具。

数据通常绘于 Nd 模式年龄（地壳存留年龄）对沉积物地层年龄的图上（图 3-30）。来自年轻地幔来源侵蚀的沉积物具 $T_{CR}=T_{STRAT}$，并位于一致线上（Allegre 和 Rousseau，1984）。相反，没有任何年轻物质加入的较老沉积物的循环将使成分沿水平矢量向右移动。几个源区的数据如图 3-30 所示，包括碎屑沉积物（Hamilton 等，1983；O'Nions 等，1983a；Taylor 等，1983；Allegre 和 Rousseau，1984）及现今主要河流中的颗粒物（Goldstein 等，1984）。

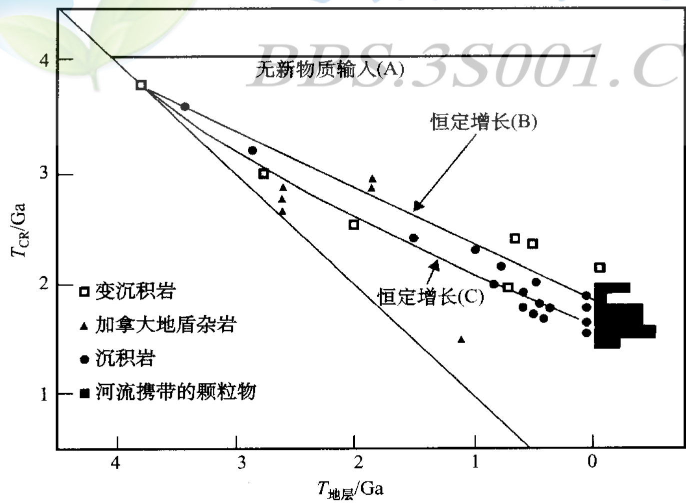


图 3-30　20 世纪 80 年代早期几个碎屑沉积物的模式年龄对地层年龄图解
（据O'Nions，1984 和Allegre 和 Rousseau，1984 的数据自成图）
增长线 A、B、C 是所讨论的不同地壳演化模式

Allegre 和 Rousseau（1984）将这些数据与具全部时间不同大陆增长速率的大陆增长的各种理论模式作了比较（图 3-30）。“大冲击”模式（A），也就是全部大陆是在大约 4

Ga 或以前抽提出的，被排除掉。Allegre 和 Rousseau 认为从 3.8 Ga 到现在具均一增长的模式（B）更好地拟合数据，但最佳拟合为曲线（C），代表着随时间地壳增长的降低。

然而此图并不像它所显现的那样为结论性的，因为在单个单元中根据非常可变的源区年龄在任何给定的时间测定出全球平均沉积物源区的年龄存在巨大困难。这也使得数据非常易于出现取样偏差。此类偏差之一是相对于更年轻的克拉通物质的侵蚀，古老沉积物优先再循环。这将夸大随时间大陆增长的减缓，表现出比类型 B 更有利的类型 C 模式。偏差的另一来源忽视了年轻造山带如加拿大科迪勒拉（Cordillera）的增生地体（Samson 等，1989）。图 3-30 所包含的这些数据将有利于线性演化模式（类型 B），表明在显生宙地壳增长并没有明显减慢。

图 3-30 的解释也严重受到假设的沉积物再循环进入地幔的程度影响。在图 3-30 中所称的“大冲击”模式不包含地壳物质进入地幔的再循环。但在 Armstrong 的模式中包括古老地壳进入地幔的恒定再循环与相等体积的年轻地壳形成。Armstrong（1991）的模式产生图 3-31 中的曲线，看起来非常类似于图 3-30 中的稳定增长模式。然而清楚的是年轻的沉积物对地壳增长模式提供非常松散的限制。

西格陵兰依苏阿（Isua）表壳岩系，是分析过的最古老的碎屑沉积岩，得到一致的 3750 Ma 的地层与 Nd 模式年龄，表明它们没有混入大量的更老重熔地壳。然而，Dia 等（1990）的南非数据对于中新太古代沉积物显示出惊人的老的源区年龄。从平衡来看，这些沉积物数据看起来有利于地壳增长模式，但最终争论放在无效的假设上（还没有看到具非常老源区年龄的沉积物，因此也就不存在）。

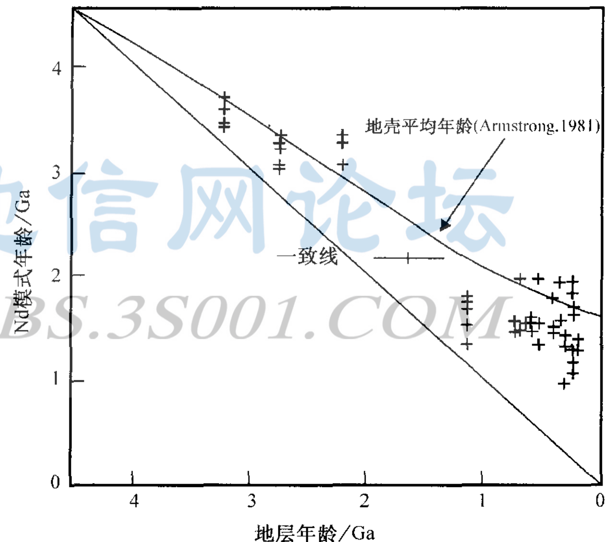


图 3-31　南非碎屑沉积岩的模式年龄对地层年龄图解（据 Armstrong，1991）

地壳平均年龄模式是 Armstrong（1981）的平均地壳源区年龄的预测曲线

此弱点来自需要使用本质上具有很大噪声的沉积物数据对古老地壳取样。然而，地球历史中估价某一给定时间内地壳体积的另一方法就是测量上地幔，即平衡富集地壳源的亏损地幔源的成分。由于上地幔由对流作用搅动，可以预计取此源（古火山作用中）比采古沉积物富集源具大得多的代表性。因此，地壳增长的问题可从该方面解决。

三、太古宙亏损地幔

20 世纪 80 年代中期，几个研究揭示了古中太古代岩石的初始 Nd 同位素数据，它们位于球粒陨石演化线以上，一些情况下位于 Goldstein 等的亏损地幔演化线以上。Smith 和 Ludden（1989）认为，计算得到的早期镁铁质岩石强的正 ε 值由于给定的年龄不正确，因此是错误的。早期 Kambalda 例子已提及，毫无疑问一些数据存在问题。然而，他们得出在古太古代存在足够亏损的地幔成分，此现象是真实的。

上地幔非常早就亏损的这类证据提出了地球历史开始处大陆地壳前进增长的模式问题。Armstrong（1991）认为这些数据支持他的地壳不增长模式。为了检查这种声明，Armstrong（1991）所编数据如图 3-32 所示，他认为 MORB 源的演化线是他 1981 年模式的产物。然而，大多数可用的 Nd 数据能由图 3-32 中不太极端的实演化线加以解释。

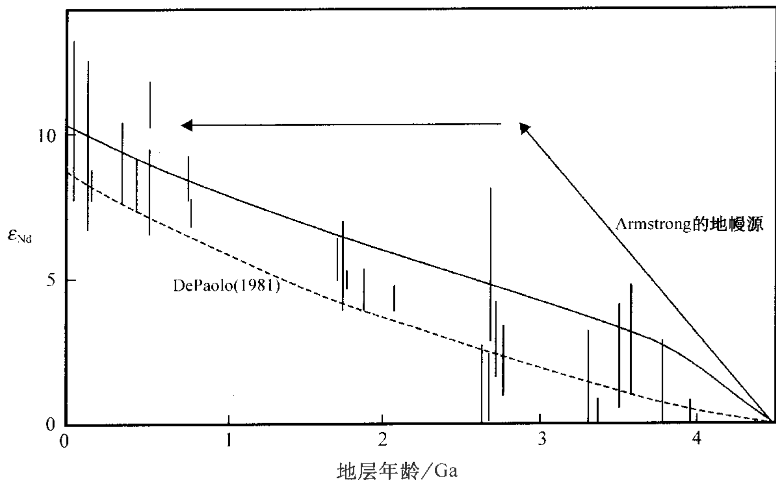


图 3-32 地球不同年龄岩石的初始 Nd 同位素组成（以万分偏差表示）
（据 Dickin，1995）
一并列出 Armstrong（1991）所编的无增长 MORB 演变化线；实线是大陆增长模式的另一 MORB 亏损线，它并不与 DePaolo（1981）弧来源虚线模式相吻合

如果在地质时间内地壳平均成分变化，由图 3-32 中实线描绘的上地幔逐渐亏损仅能适应于恒定的地壳体积模式。原理上，此要求在地球初始演化时为厚的玄武质（“海洋”）地壳、地质时间内逐渐被大陆地壳替代的模式中得到满足。这就涉及到太古宙地壳演化的非板块构造模式（如 West，1980）。类似的模式也得到 Galer 和 Goldstein（1991）的支持，他们提出厚的、长寿命的碱性玄武岩地壳在深部地幔由低程度熔融在太古宙就形成了。然而，由于有证据表明地球历史中越来越早就存在板块构造过程（Williams 等，1992），几乎没有理由支持长期的前板块构造期。

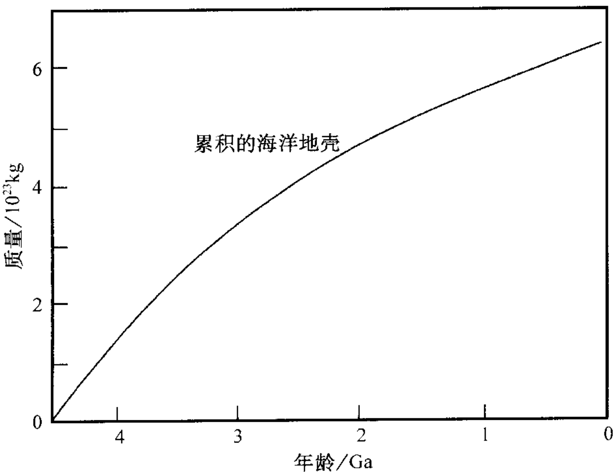


图 3-33 地质时间内深部地幔中消减的海洋地壳累积储存模式
（据 Chase 和 Patchett，1988）

Chase 和 Patchett（1988）提出的加速的早期地幔亏损证据与板块过程相一致。他们假设地幔中消减了海洋地壳，在与亏损地幔重新均一化前（通过对流）的地幔源在深部地幔中

将产生隐性富集源以平衡早期亏损地幔。据此模式，储存的消减洋壳的量在地球历史上一直在增长（图 3-33）。地球的逐渐冷却通过在地质时间内增加消减地壳的寿命防止系统达到稳态。考虑冷却过程，与从海岛玄武岩推演的那样，几百个百万年期间建立起古太古代亏损地幔与现今消减洋壳 1～2 Ga 寿命的证据是一致的。

McCulloch 和 Bennett(1993)认为“板片储存”模式的有效性在古太古代消减过程中板片熔融而不是脱水的趋势将是有限的，而是亏损地幔的体积随时间而增加。然而，此地幔源不是平缓增加，而是以一个或多个跳跃式地增加，对应于上地幔中在后继的更深相过渡边界对流循环的建立。例如，主跳跃可能是从 400 km 深的上地幔到现今广泛推测的 670 km 深的 MORB 源。如此跳跃出现于古中太古代之间，那么它能有效阻止上地幔亏损近 1 Ga。

第五节　海水中的 Nd

海水中的 Nd 丰度大约比岩石中的低一百万倍，大约为万亿分之三（Goldberg 等，1963；Piepgras 等，1979）。相反，像钠这样的离子在岩石和海水中具类似的丰度。这便导致 Goldberg 等提出 Nd 在海水中具非常短的滞留时间，可能小于 300 年，并小于海洋中海水的周转速率。这是由于特殊物质从海水中将稀土有效地清除所致。

与 Sr 一样，海水中的 Nd 同位素系统也是不同来源相关通量的产物。然而，对于 Nd 来说非常短的海洋滞留时间意味着可预料在海水中它的同位素系统学将完全不同于 Sr (其在海洋中的滞留时间超过 2 Ma)。

海水中非常低的 Nd 浓度带来了一些分析困难。相反，锰结核(被认为是直接从海水中沉淀出的)其 w(Nd)高达几百 $\times 10^{-6}$。因此，早期O' Nions 等 (1978) 和 Piepgras 等

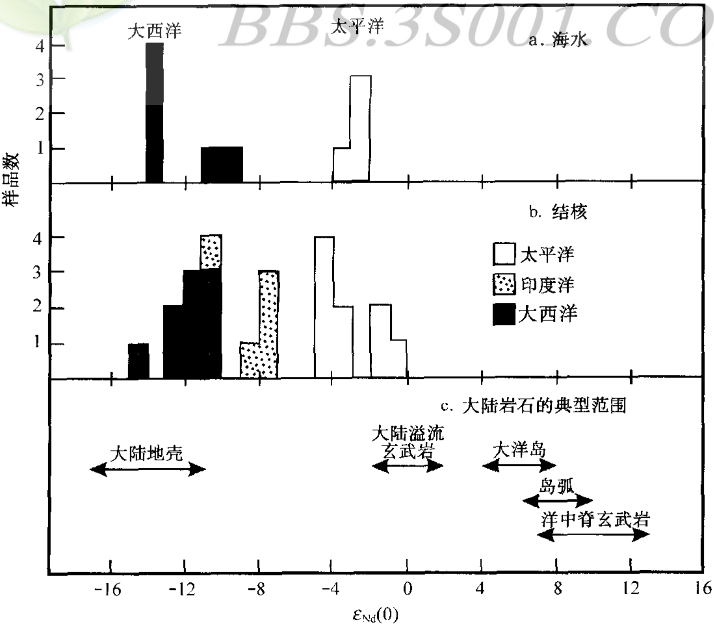


图 3-34　不同海盆海水和锰结核 Nd 同位素分析直方图及与主要壳源的相对关系

(据 Piepgras 和 Wasserburg，1980)

(1979) 的研究主要集中于对这类物质的研究。研究发现不同海洋盆地中不同的锰结核间具明显不同的同位素变化（图 3-34b）并被 Piepgras 等归结为海水同位素成分的真实变化。

Piepgras 等根据在每一个海洋体内广泛分布的锰结核具有特征的但可重现的 Nd 同位素成分证明他们的解释。这由过滤海水样品的直接分析得到证实（图 3-34a），它们表明与来自相同海盆的海底锰结核的同位素成分是一致的。来自太平洋（总体 10～20 L）的 4 个海水样品的直接 Nd 同位素分析由 Piepgras 等给出，而大西洋海水的分析由 Piepgras 与 Wasserburg（1980）给出。

海水同位素成分与可能源区的对比表明（图 3-34c），指示太平洋海水可能是大陆与海洋地壳 Nd 大约 50/50 的混合物，而大西洋海水包含高达 80% 的大陆 Nd。这与更大的河水流入大西洋是一致的。在大西洋海水内部次一级同位素变化也可以看出来（图 3-35a）。在 Sargasso 海中来自至少 1 km 深处的样品具非常一致的 ε_{Nd}成分，平均为 -13.5，而更浅的来自 300m 和 50m 深处的样品具有更多的放射成因的 ε_{Nd}值，分别为 -10.9 和 -9.6。这意味着大西洋水体的同位素有分层，该结论与长期以来建立的大西洋的海洋学观察结果是一致的（Wust，1924）。

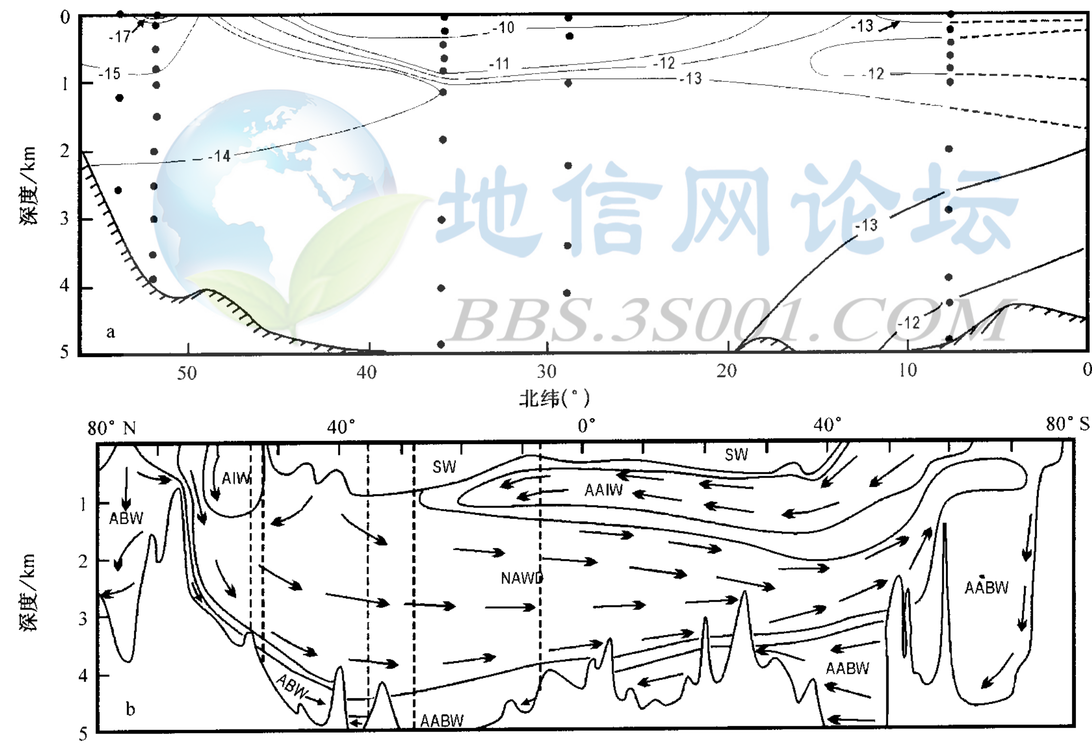


图 3-35　穿大西洋沿经度剖面示意图

（据 Piepgras 和 Wasserburg，1987）

a—北大西洋 Nd 同位素变化等值线图；b—海洋学上所建立的全大西洋水体图（虚线表示取样点）

Piepgras 和 Wasserburg（1987）利用 5 个垂直断面的水样对北大西洋进行了更详细的 Nd 同位素研究。ε_{Nd}等值线图（图 3-35a）与根据盐度和温度认识的水体是一致的（图 3-35b）。中纬度地区的表面水（SW）具有的 ε_{Nd}值与主要河流如亚马逊和密密西比河水溶

解的 Nd 收入是一致的（Piepgras 和 Wasserburg，1987；Goldstein 和 Jacobsen，1987）。从地中海流出的水也具有类似的成分（Piepgras 和 Wasserburg，1983）。相反，大洋的主要水体，北大西洋深水（NADW）具非常均一的非放射成因的 Nd（$\varepsilon_{Nd}=-13.5$）。已知此水体主要来自北极中层水（AAIW），Stordal 和 Wasserburg（1986）证明在巴芬湾其 ε_{Nd}低至 -25。因此，NADW 的 ε_{Nd}成分必定是 AIW 与中纬度表面水的混合结果。最后，由于 NADW 向南流向赤道，它便成为具有中等 ε_{Nd}的两个水舌——南极中层水和底层水（AAIW，AABW，图 3-35b）间的三明治。

在成功将现代海洋 Nd 同位素收入特征化后，Shaw 和 Wasserburg（1985）评估了古海洋 Nd 同位素成分的不同类型物质的指示剂。他们发现在活的有机体中碳酸盐和磷酸盐的 $w_{(Nd)}$是非常低的（十亿分之一），但是化石碳酸盐和磷酸盐 $w_{(Nd)}$分别为几十$\times10^{-9}$、几百$\times10^{-6}$。Shaw 和 Wasserburg 将这种化石碳酸盐增高的 Nd 含量主要归结为碎屑 Nd 大量的成岩再活化，但他们将古磷酸盐（牙形石、鱼骨、海豆芽类腕足类及无机磷酸盐）的高 Nd 含量归结为（死后）直接从海水中的吸收作用。由牙形石和磷灰石测定古海水 Nd 的可靠性通过对确定年龄的单个海盆中不同部位的重现性结果得到证实。

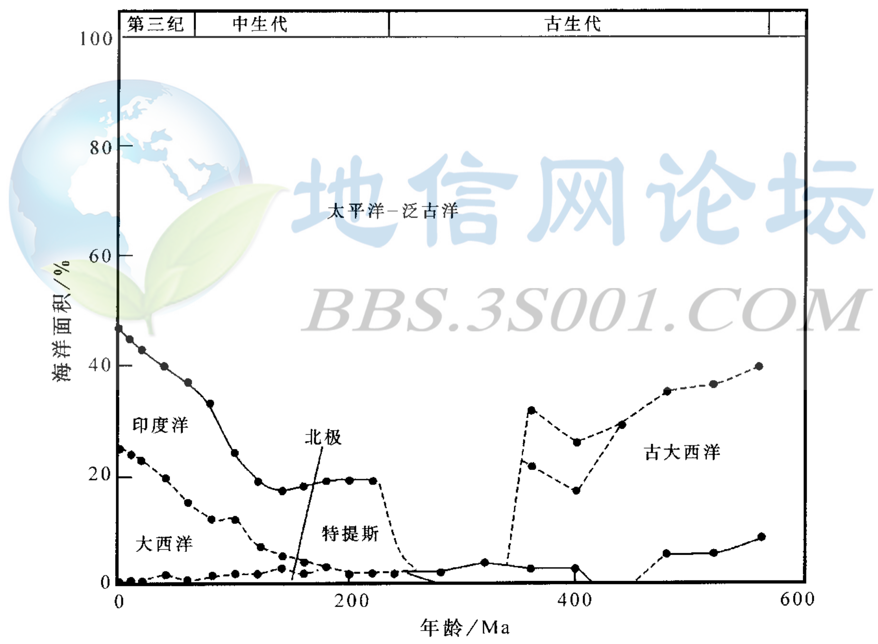


图 3-36　依据 Smith 等（1981）的古地理图建立的全部显生宙不同洋盆相对大小随时间变化的关系

（据 Keto 和 Jacobsen，1988）

现今不同海洋间 Nd 同位素变化的证据表明这种状态在过去也是相关的。因此，对于建立过去海水 Nd 同位素演化的先决条件是采用海洋古地理模式。图 3-36 说明了一个这类模式（Keto 等，1988）。可以看到全部显生宙太平洋-泛大洋占主导地位，在晚古生代全部被包围。早古生代的古地理没有很好地建立起来，导致了对原大西洋（Iapetus）的相对重要性的认识还存在分歧。

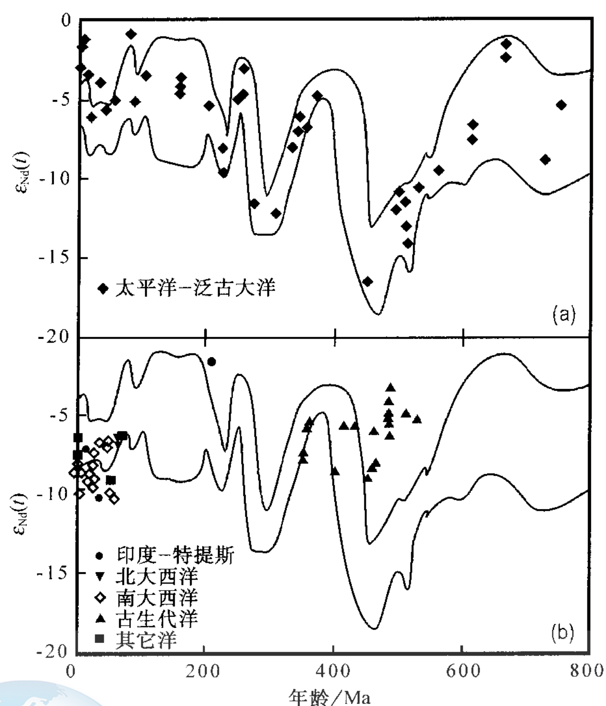


图 3-37　作为时间函数的显生宙 ε_{Nd}值

（据 Keto 和 Jacobsen，1988）

计算的全球平均海水曲线用于对比：(a) 太平洋-泛古大洋；(b) 相对于太平洋演化范围的其他洋与古洋盆

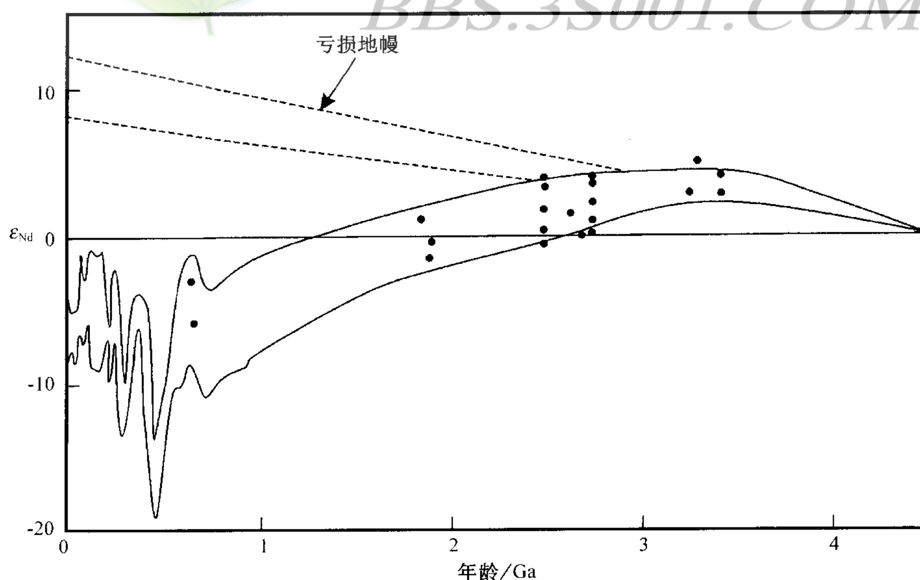


图 3-38　用于扩展全球海水 Nd 同位素演化曲线至前寒武纪的铁建造 ε_{Nd}随时间变化图解

（据 Jacobsen 和 Pimentel-Klose，1988）

Keto 和 Jacobsen(1988)将牙形石和磷灰石数据与鱼齿分析(Staudigel 等,1985)、有孔虫上的铁锰膜(Palmer 等,1986)及海豆芽类(Keto 等,1987;1988)相对比。由于太平洋－泛大洋占有如此重要的地位,它大约接近全球海水中平均 Nd 演化曲线(图 3-37(a))。其他具有特征 Nd 同位素成分的海洋盆地在新生代和晚古生代可见到（图 3-37（b)），它们是大西洋和原大西洋。

Jacobsen 和 Pimentel-Klose（1988）通过分析太古宙和元古宙带状铁建造（BIF）将平均海水 Nd 同位素演化曲线延伸到前寒武纪，这些被认为是指示着前寒武纪大洋的同位素成分。尽管缺少地球此期间可靠的古地理信息，根据在前寒武纪期间较小的大陆体对海洋循环混合施加了较小的阻碍，假定海水中世界范围内的均一性 Nd 同位素组成可能还是正确的。

带状铁建造的数据与 Keto 和 Jacobsen（1988）显生宙平均海水演化曲线一起如图 3-38 所示。这条曲线延伸到前寒武纪拟合 BIF 数据，表明不像显生宙大陆径流起主导影响那样，太古宙海水 Nd 由洋中脊热液循环控制。这也与那时较小的大陆体与较高的全球热流是一致的。然而元古宙是从太古宙地幔占主导地位向显生宙地壳占主导地位的过渡期。前寒武纪海水的 Sr 同位素演化可以得到类似的结论。



第四章　U-Th-Pb 法

铅的 4 个稳定同位素，只有^{204}Pb 是非放射成因的。其他铅同位素都是来自 U 和 Th 的 3 个复衰变链的是终产物。然而，每个系列的中间成员是相对短寿命的，因此当涉及几百万年的地质时间尺度时通常被忽略掉。表 4-1 表示了最终母体-子体对，其中最重原子量的母体（^{238}U）衰变到最低原子量的子体（^{206}Pb），反之亦然。要注意的是，^{238}U 的半衰期与地球的年龄相当，而^{235}U 的半衰期要短得多，因此几乎所有的原始地球中的^{235}U 已衰变成^{207}Pb。^{232}Th 的半衰期与宇宙年龄相当。

表 4-1　U 和 Th 最终母体-子体对

衰变路径	半衰期 $t_{1/2}$/Ga	衰变常数 λ/a^{-1}
$^{238}U \to ^{206}Pb$	4.47	1.55125×10^{-10}
$^{235}U \to ^{207}Pb$	0.704	9.8485×10^{-10}
$^{232}Th \to ^{208}Pb$	14.01	0.49475×10^{-10}

（据 Jaffey 等，1971 数据）

如果我们考虑一个年龄系统 t（例如，从岩浆结晶的一个花岗岩侵入体），我们便能写出与每一衰变图有关核素的方程，由一般方程（1－10）可得到

$$^{206}Pb_P = {}^{206}Pb_I + {}^{238}U\ (e^{\lambda_{238}t} - 1) \tag{4-1}$$

$$^{207}Pb_P = {}^{207}Pb_I + {}^{235}U\ (e^{\lambda_{235}t} - 1) \tag{4-2}$$

$$^{208}Pb_P = {}^{208}Pb_I + {}^{232}Th\ (e^{\lambda_{232}t} - 1) \tag{4-3}$$

式中：P 指一指定核素的现在丰度；I 指该核素的初始丰度。全部方程除以^{204}Pb 以获得包含同位素比值而不是绝对核素丰度的方程较为方便。选择^{204}Pb，因为它是惟一的非放射性同位素。因此，我们得到

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t} - 1) \tag{4-4}$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \tag{4-5}$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_P = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_I + \frac{^{232}Th}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{232}t} - 1) \tag{4-6}$$

原理上，衰变方程（4－4）到（4－6）能用来构筑等时线图，因此以类似于 Rb-Sr 系统的方式测定岩石的年龄。Th-Pb 和 U-Pb 等时线像 Rb-Sr 系统一样限于类似的假设，其中最关键的是所分析的样品在系统被测定时总保持 Th、U、Pb 封闭。对于 U-Pb 定年，也有必要假定没有^{235}U 裂变链反应的干扰。如果这些假设成立，那么^{232}Th/^{208}Pb、^{235}U/^{207}Pb、^{238}U/^{206}Pb 系统将给出一致的年龄。

U-Pb 等时线测年中等成功的一个地区是海洋碳酸盐岩的直接定年（Smith 等，

1989)。其他放射性定年方法已经证明碳酸盐岩要定年是非常困难的，但是因为它们低的 Pb 含量（大约 100～500 ng/g）与相对高的 U 含量（50～100 ng/g），多射珊瑚在地质时间内能产生可测量的 ^{206}Pb 的变化。图 4-1 表示泥盆纪多射珊瑚的 U-Pb 等时线及相伴的一个自生黄铁矿样品。(376 ± 10) Ma（2σ，MSWD = 4.7）的等时线年龄与大约 375～385 Ma 的地层年龄能很好地比照。然而，从图 4-1 能看到一个 *Heliophyllum* 珊瑚和四个 *Cystiphylloides* 中的三个离开了等时线。这可能是由于在得重结晶过程中的开放系统行为造成的，因为 *Cystiphylloides* 珊瑚具有允许增加流体运动的多孔结构。随后的工作中，U-Pb 方法已用于研究成岩方解石的增长中，但由于多增长阶段的影响要测定得到可靠的年龄是困难的（Smith 等，1991）。

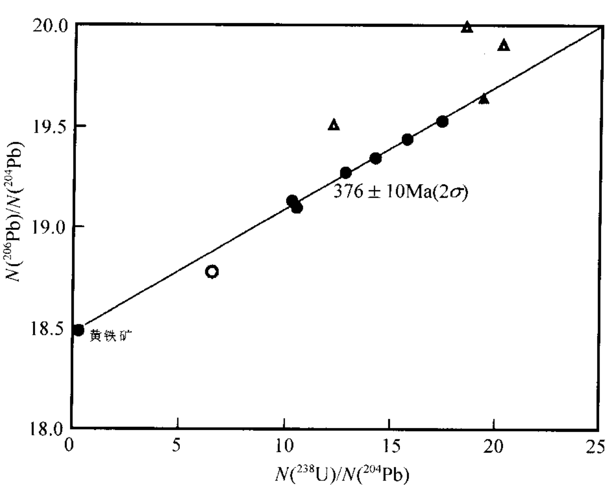


图 4-1 加拿大安大略省西南泥盆纪珊瑚的 U-Pb 等时图

（据 Smith 和 Farquhar，1989）

空心和实心圆为 Heliophyllum；空心和实心三角形为 Cystiphylloides；空心符号表示没有参与回归

但是，在硅酸岩中由于低级变质作用和表面风化，及 Pb、Th、特别是 U 的活泼性，U-Pb 和 Th-Pb 系统很少保持封闭。例如，美国怀俄明花岗岩山岩基的全岩样品的 Th-Pb

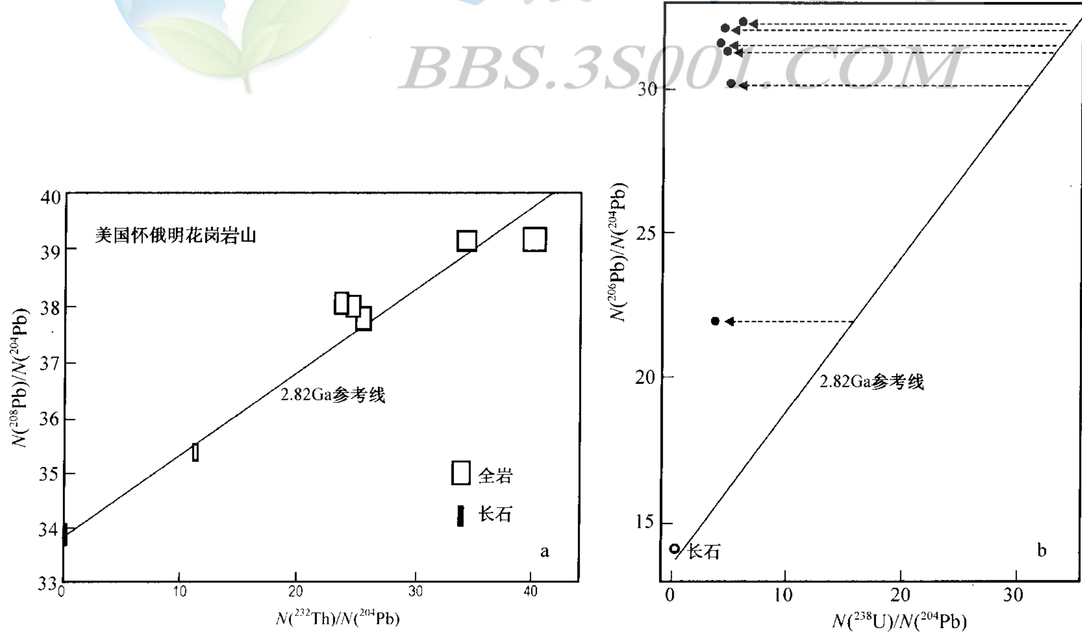


图 4-2 美国怀俄明花岗岩山岩基的等时线图

（据 Rosholt 和 Bartel，1969）

a—Th-Pb 误差线；b—表示由于灾难性的 U 丢失全岩数据点偏离至 282 Ga 参考线的左边

分析得到大约 2.8 Ga 的年龄（图 4-2a），但在 U-Pb 等时线图上，该系统显示了灾难性的 U 丢失，因此没有测定出 U-Pb 年龄（图 4-2b）。

实际上，U、Th、Pb 的活动性使得它们简单 U-Pb 等时线定年的使用非常有限。但是因为^{235}U 和^{238}U，^{207}Pb 和^{206}Pb 一致的化学行为，即使在受到扰动系统中，也可得到年龄信息。U-Pb“锆石”法、普通铅法及方铅矿模式年龄法是 U-Th-Pb 定年的主要方法。

第一节　锆石 U-Pb 定年

如果有这样的矿物，在其形成时强烈地吸收铀但不吸收铅，那么上面的方程（4－1）通过去掉初始^{206}Pb 这一项，简化得到

$$^{206}\mathrm{Pb} = {}^{238}U(e^{\lambda_{238}t} - 1) \qquad (4-7)$$

将^{238}U 移到方程一边，得到

$$\frac{^{206}\mathrm{Pb}^*}{^{238}\mathrm{U}} = e^{\lambda_{238}t} - 1 \qquad (4-8)$$

式中 Pb* 仅代表放射成因铅。类似的方程也可从（4－2）式推导出来：

$$\frac{^{207}\mathrm{Pb}^*}{^{235}\mathrm{U}} = e^{\lambda_{235}t} - 1 \qquad (4-9)$$

对 U 和 Pb 保持封闭系统的矿物，当它们的同位素组成插入到方程（4－7）、（4－8）左边时，给出一致的 t 值。当成分产生这样的一致性年龄作图示时（图 4-2），它们便形成了 Wetherill（1956a）所称的一致性曲线。该一致性曲线可通过选换衰变常数和一系列 t 值到方程（4－8）、（4－9）的右边就可画出来，并投出每个 t 值的结果。

晶质铀矿和独居石是用于 U-Pb 地质年代学的首先两个矿物，因为它们趋于吸收大量的铀、钍但几乎没有初始(非放射成因)铅。然而，它们的有限分布限制了其适用性。锆石是一种更为广泛分布的富铀矿物，存在于大多数中到酸性岩中，因此已成为 U-Pb 定年方法中的主要对象。在基性岩定年中利用锆石定年也是很重要的，但其锆石含量常常较低。

进入到锆石中的少量初始（“普通”）Pb，通过测定该矿物中的（初始）^{204}Pb 的量并利用全岩的^{206}Pb/^{204}Pb 与^{207}Pb/^{204}Pb 比值来估计进入到锆石中的初始^{206}Pb 与^{207}Pb 的量。这从现今测得的^{206}Pb 与^{207}Pb 扣除得到放射成因部分。对于锆石具有非常低的普通 Pb 含量，从一般地球铅演化模式（如 Stacey 和 Kramers，1975）来估计普通 Pb 作适当校正是可能的，而不分析全岩样品。

一、铅丢失模式

早期对富铀矿物的定年工作便发现大多数样品具不一致的^{206}Pb/^{238}U、^{207}Pb/^{235}U 年龄。Holmes（1954）认为，这种不一致性是由于 Pb 丢失所致。从那时开始，许多 U-Pb 定年研究致力于铅丢失机制和遭受过铅丢失样品的精确年龄测定。

Ahrens（1955）发现来自津巴布韦（罗得西亚）的独居石与晶质铀矿得到不一致的 U-Pb 年龄，然而在一致线图上形成一条线性排列（图 4-3）。这种线性排列现在称为不一致线。

Wetherill（1956a）对这些数据解释为铅的幕式丢失。他认为，不一致线与一致线的上交点对应于这些矿物的形成时间（t_1）。然而，Wetherill 认为一致线与不一致线的下交

点（t_2）也有年龄意义，代表着引起铅从矿物中丢失的热事件的时间。对于罗得西亚的这些矿物，事件分别是 2700 Ma 和 500 Ma。他通过引证锂云母 500 Ma Rb-Sr 和 K-Ar 年龄是那时热事件的证据来支持此模式。

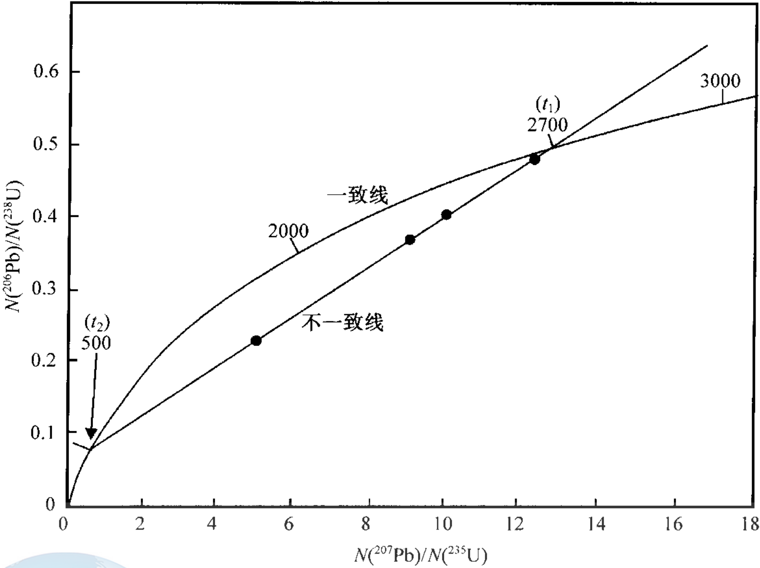


图 4-3　以百万年校正的 U-Pb 一致线图

（据 Wetherill，1956a）

从 2700 Ma 老的津巴布韦富 U 矿物中不同程度地发生 Pb 丢失产生不一致线

Goldrich 和 Mudrey（1972）通过考虑富铀矿物的辐射损伤造成晶体内的微毛细管网并在其中充填流体，提出了铅扩散丢失模式。由扩散进入流体中的铅，当基底岩石被抬升引起矿物膨胀并排出充填于毛细管中的流体时，铅便从该矿物中丢失掉。

对磨圆锆石的分析工作（Krogh，1982b）已经证明，完全未蚀变的锆石是具一致性年龄的。Kober（1986）进一步证明，当铅从锆石颗粒在质谱计中就地蒸发时，不一致的 Pb 在低的灯丝温度时（低于 1350℃）可被驱赶出来，而一致铅部分通常在 1400～1500℃ 间发射。Kober（1987）从这些高发射温度认为，一致的放射成因铅部分替代进入了锆石晶格本身中，而不是充填缺陷和空隙。Pb^{2+} 离子半径（1.18～1.29 Å）太大不允许替代 Zr^{4+}（0.72～0.84 Å）、Hf^{4+}（0.71～0.83 Å）。然而，Pb^{4+} 的离子半径仅为 0.78～0.94 Å，使得它有可能作为候选准许进入晶格。Kober（1987）提出，在放射性衰变中 β 粒子的发射及发射的 He^{2+}（α 粒子）转变成中性 He，能影响此氧化作用。

此证据表明，锆石中的铅丢失是一个相当明显的过程。也就是说，未蚀变的锆石晶格铅丢失非常少或者没有丢失；而蚀变的锆石（由变晶化引起）非常容易丢失铅。任何锆石晶体可能包含两类物质。例如，图 4-4 表明蚀变前锋通过锆石的变晶富铀部分向前推进。

从蚀变锆石中丢失铅的确切机制事实上在不同的环境中可能是不同的。因此，可得出 U-Pb 锆石不一致线的下交点年龄，如果它得到其他地质证据的支持才具真实的年龄意义。然而，上交点作为锆石形成年龄的解释不受影响。

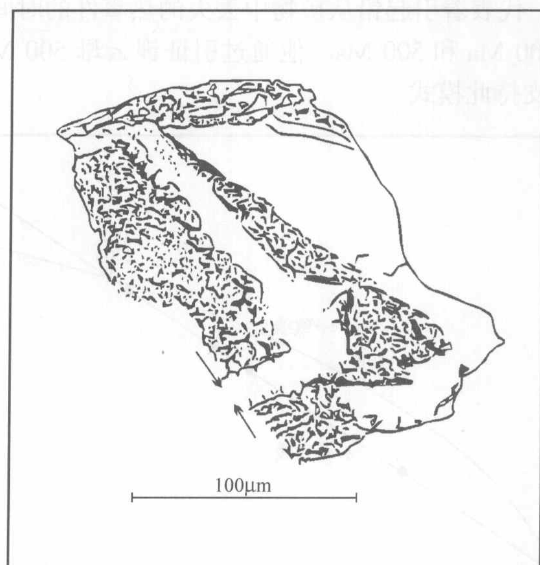


图 4-4 变晶锆石蚀变前锋向内推进素描图未蚀变部分为白色
（据 Van Breemen 等，1986）

二、上交点年龄

独居石常常紧靠一致线（罗得西亚的例子例外），但锆石更经常地是不一致线。为了获得最佳的不一致线与一致线的交点，应该分析具有不同铅丢失量的不同部分的锆石并对结果进行线性回归。该回归线代数上不能解出上、下交点年龄，因此这些通常是通过校正的一致线由图解计算出，或由计算机进行迭代解出。

Silver 和 Deutsch（1963）在单个岩石样品中对不同锆石部分的铅丢失作了开创性的研究。他们发现大的锆石比较小的锆石丢失较少的铅（因为后者较大的表面积/体积比），并且低铀含量的锆石比高铀含量的锆石丢失较少的铅。后者的影响归结为富铀颗粒具有较大的辐射损伤。除了丢失铅，变晶锆石趋向吸收杂质（包括铁）。因此，锆石的磁分离可产生不同部分的铅丢失。

如果在一个锆石的历史中不同时间发生了铅丢失，产生的不一致线将可能形成从上交点出发的扇状散布的点。这将反映为上交点有相当小的误差，但下交点误差大。

Krogh（1982a、b）认为最好是在分析前从样品中将不一致的铅去掉。方法之一是使用非常高通量的磁分离器，它可去掉所有的但是最少变晶的颗粒（Krogh，1982a）。另一种方法是在气磨中磨锆石以去掉这些晶体的外层，它们通常是最富铀并因而是变晶的（Krogh，1982b）。以此方式可得到一致性的显著增加（图 4-5），且后一种方法已成为“常规”锆石分析中的标准程序。

对具复杂地质历史锆石测年的另一种方法是将单个大锆石晶体破成碎片在非常低的空白化学分离后分析单个碎片（Scharer 等，1982）。Corfu（1988）将此方法发展成破掉大锆石棱角分析较老锆石上的新结晶锆石年龄的方法。Aleinikoff 等（1990）通过分析具长尾的棱柱状颗粒由微空气摩擦产生的锆石尘成功得到了类似的效果。在这种颗粒上空气摩

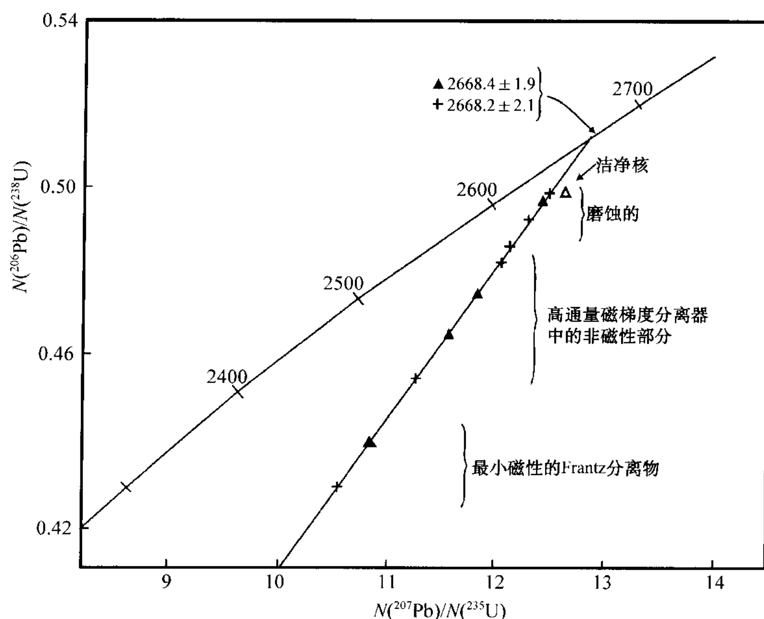


图 4-5　选择非磁性锆石及磨去外缘后增加一致性的效果

（据 Krogh，1982b）

加号与实心三角形表示两种不同的岩石样品

擦的效应如图 4-6 所示。压碎了的颗粒必须排除以防止它们在摩擦过程中解体，它们会释放核体部分进入尘埃中。

三、离子微探针分析

获得一致线 U-Pb 年龄的另一种完全不同的方法就是用离子探针就地分析锆石颗粒中的 Pb 同位素组成（和 U/Pb 比值）。这种仪器的原理是一束轻离子（如，O^-）用来轰击并喷射抛光的锆石颗粒表面从而产生次级 Pb 离子质量（因此又称为二次离子质谱或“SIMS”）。铅离子在双（磁和静电）聚焦质谱计中分析。静电分析器是必需的，因为发射出的次级离子具大的能量范围，如果不过滤，将在质谱中产生坏的峰尾。

SIMS 分析中的主要问题是喷射分子离子对原子质量的干扰。在铅同位素分析中，这种干扰由 HfO_2^+ 的原子引起，它与铅同位素有着几乎相同的质量，从而引起同量异位干扰（Hinton 等，1979）。为了克服此问题，这类仪器（包括磁场）必须具有非常大的物理尺寸，以便产生不同质量间大的空间分离（等同于几千分之一的分辨率）。这便可使 Pb 利用“质量缺陷”现象从分子离子的干扰中分离出来（图 4-7），其原理是原子量的微小变化是由不同原子的不同核结合能引起的。

用于 U-Pb 测年的 SIMS 仪器最成功的例子是澳大利亚国立大学开发的“灵敏高分辨离子探针”或称为“SHRIMP”仪器（Compston 等，1984）。

SHRIMP 应用的一个重要实例是寻找非常老的岩石(Froude 等,1983)。西澳大利亚 Narryer 山由被 3.6 Ga 年龄的片麻岩包围的太古宙石英岩建造中选出锆石,单颗粒锆石的不同区域利用离子探针分析,得到了非常一致的结果。许多年龄在 3～3.8 Ga 的范围内,但

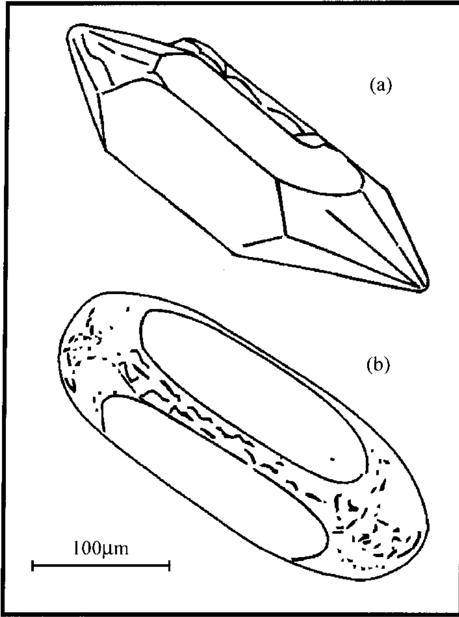


图 4-6　锆石颗粒磨蚀前
(a) 与磨蚀去掉棱和界面边后
(b) 作分析的素描图
(据 Aleinikoff 等，1990)

有几个颗粒给出的年龄为 4.1～4.2 Ga(图4-8)。

Narryer 山锆石中一些点位于一致线以上，显示为所谓的“反不一致性”。如果全岩成分在一致线上作图（有时用于铀矿床）这种现象常见，且通常是由于铀丢失造成的。但是南极 Enderby 陆地 Sones 山所取的锆石离子探针研究有助于解释离子探针分析中的反不一致性现象（Williams 等，1984）。分析表明，U 浓度随着分析点离子喷出的深度加深其变化非常平缓，而 Pb 浓度则不规则地变化，造成 Pb/U 比值的突然变化（图 4-9）。因此，离子探针中的反不一致性可能是由于锆石晶体内不同区域间放射性成因 Pb 的迁移，而不是 U 丢失造成的。

四、$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄

在显生宙岩石的定年中，独居石与锆石两者可能非常紧靠一致线，有时呈一簇，以致不能产生好的不一致线。在此情形下，可能有必要假定现在发生了铅丢失迫使不一致线通过原点。用上面的方程（4－8）除以方程（4－9），该线斜率的倒数便为 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄。$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄正常

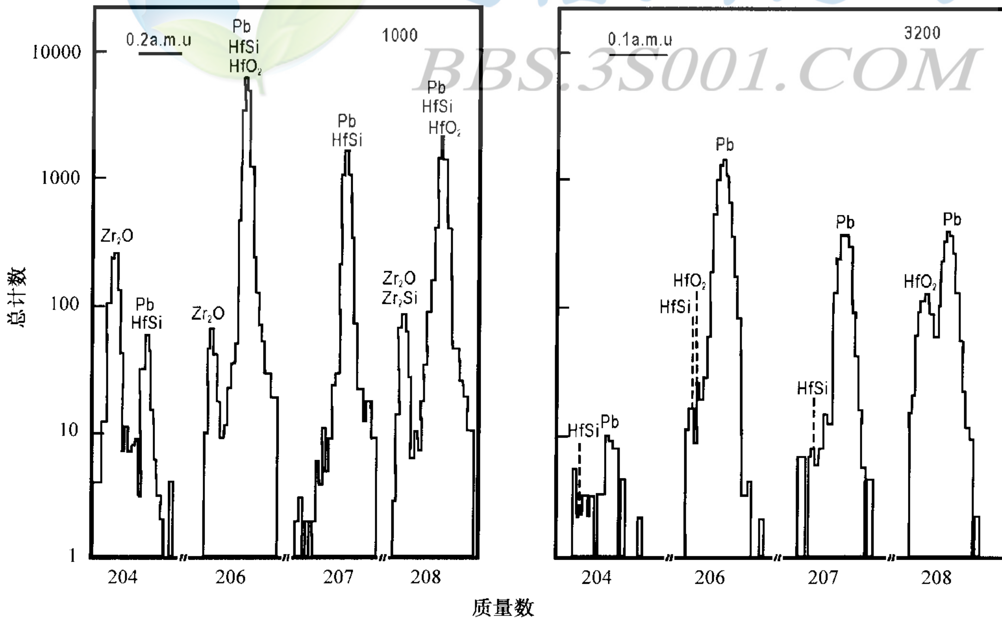


图 4-7　使用高分辨质谱计将 Pb 从干扰分子离子信号中分离
(据 Hinton 和 Long，1979)
左图表示分辨率为 1000；右图分辨率为 3200

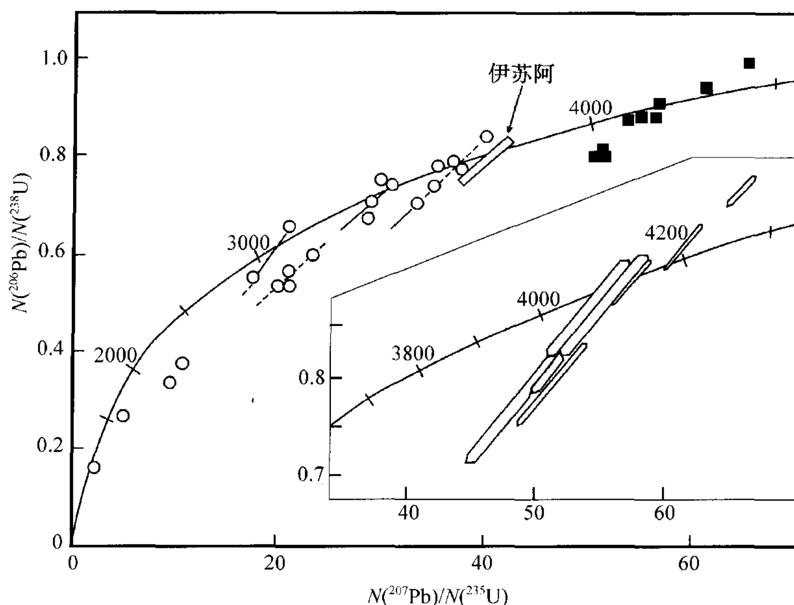


图 4-8　西澳大利亚 Narryer 山石英岩中锆石离子探针分析的一致线图

（据 Froude 等，1983）

实心方块为非常老的锆石（右下角小图表示误差椭圆）；

伊苏阿锆石（矩形）的分析作为校正检查

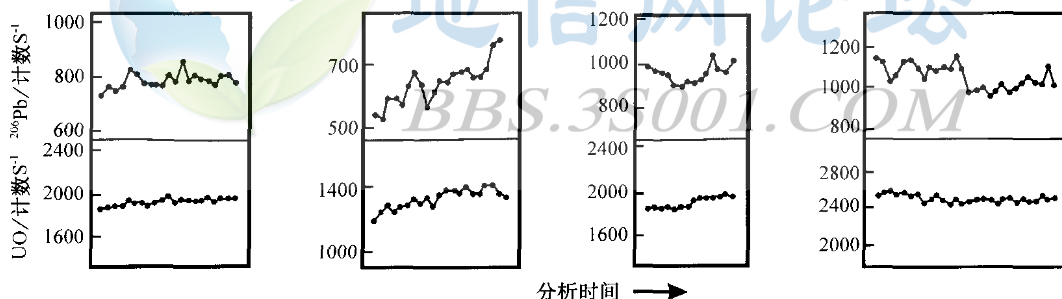


图 4-9　四个不同锆石点在离子探针分析过程中测定的 U 和 Pb 浓度与坑加深的关系

（据 Williams 等，1984）

Pb 的发射看起来不如 U 稳定

情况下是最小年龄，因为定义的不一致线通常其斜率太小而不能通过原点。然而，如果数据显示反不一致性（如图 4-8），那么，$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄是最大年龄。

Kober（1986，1987）依据的$^{207}Pb/^{206}Pb$ 年龄，是一种新的锆石定年方法，它将锆石晶体直接在质谱计蒸馏出铅。并且证明温度 1400℃以上，发射的所有铅都是一致性铅。

$^{207}Pb/^{206}Pb$ 定年中另一个新发展（Feng 等，1993）是将激光探针（LP）与电感耦合等离子质谱（ICP-MS）相结合。激光探针以类似于离子探针的方式用来熔化单颗粒锆石内的圆柱状坑。然而，激光熔化是在大气压下完成的，由氩气携带所产生的分子蒸气到等离子炬。等离子体内几千度的温度引起样品有效原子化，破坏潜在的 Pb 分子离子的干

扰。样品然后引入到四极杆质谱计中分析$^{207}Pb/^{206}Pb$比值。Feng 等从 20 个大的锆石（>60μm的颗粒）能获得常规 U-Pb 数据 1% 误差内的$^{207}Pb/^{206}Pb$年龄。这些结果表明，LP-ICPMS 在单颗粒锆石定年研究中作为探查手段有着良好的应用前景，尤其是在沉积岩源区研究中。

五、U-Pb 数据其他表示法

在经典的一致线图中，由于数据分析中所采用的方式，造成其变量是强相关的。根据$^{235}U/^{238}U$的恒定，通过测定$^{207}Pb/^{206}Pb$比值，$^{207}Pb/^{235}U$比值可由$^{206}Pb/^{238}U$比值计算得到。众所周知，它比 U/Pb 比值要精确得多。当拟合不一致回归线时误差的相关性也被考虑进去，但是由 Tera 和 Wasserburg（1973，1974）率先提出的另一种 U-Pb 数据表示法可较大程度避免这种误差相关性，该表示法中将$^{238}U/^{206}Pb$直接对$^{207}Pb/^{206}Pb$作图。该一致线与常规表示法相比具有不同的曲率，并且是测定年轻岩石年龄的首选方法（Scharer 等，1984），因为它显示的不一致线比常规图更清楚（图 4-10）。

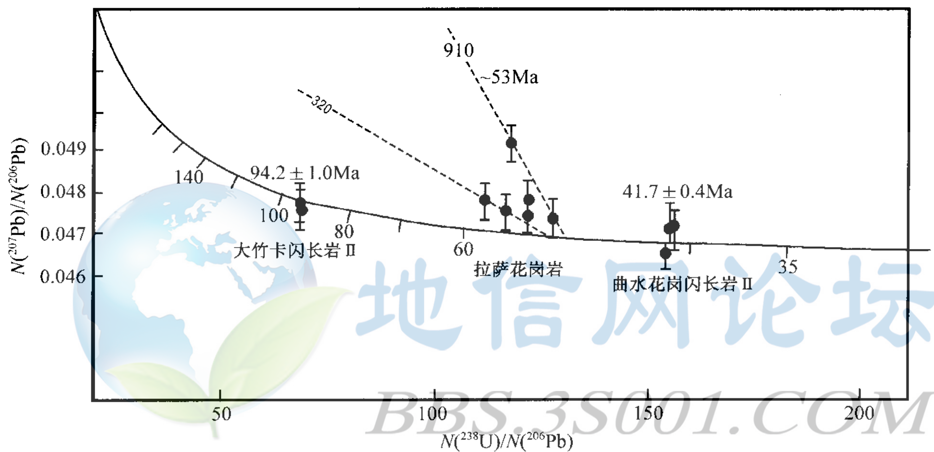


图 4-10 在$^{207}Pb/^{206}Pb$对$^{238}U/^{206}Pb$坐标上的 Tera-Wasserburg 一致线图

（据 Scharer 等，1984）

数据表示喜马拉雅花岗岩

在非常年轻的岩石中，从锆石中的 Pb 丢失产生不一致线不能从一致线获得解，即使是在 Tera-Wasserburg 图上也一样。在此情况下，锆石分析不能产生可靠的结晶年龄（图 4-11）。Sharer（1984）在对喜马拉雅 Makalu 花岗岩的定年中试图通过分析独居石克服此问题，因为独居石更大程度抗 Pb 丢失。然而，独居石高的 Th 含量引起铀系同位素^{230}Th的明显带入，^{230}Th随后衰变为^{206}Pb，从而引起此同位素丰度过量（Ludwig，1977）。Sharer 证明此过量产物的校正使视不一致线分析恰好位于一致线上，从而得到 Makalu 伟晶花岗岩精确的（24±1）Ma 的结晶年龄。

Wendt（1984）进一步发展 Tera-Wasserburg 图成为加入$^{204}Pb/^{206}Pb$轴的三维 U-Pb 图，$^{204}Pb/^{206}Pb$代表了普通铅存在的水平。在此图中，不一致点构成一个面，年龄仅假定此组分存在而不需要独立的普通铅同位素组成，数据就可以计算出来。

六、继承锆石

如果某一岩浆是由地壳部分熔融产生的，或同化了地壳物质，老的锆石可能被捕获进

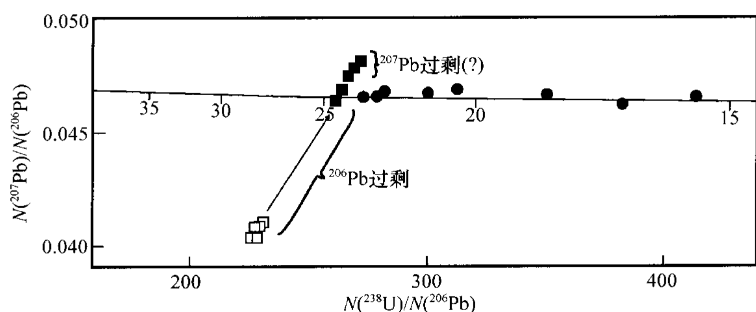


图 4-11　喜马拉雅 Makalu 淡色花岗岩的 Tera-Wasserburg 一致线图

（据 Scharer，1984）

实心圆表示是有 Pb 丢失的锆石；空心和实心方块分别表示寄存的 U/Th 不平衡校正前与校正后的独居石

入岩浆。这些“继承”锆石可能在过碱性岩浆中发生熔解，过碱性岩浆具有高的 Zr 饱和水平。然而，在过铝质岩浆中它们可能还能保存下来，尤其当它们是冷和干的时，因为这类岩浆具低的 Zr 饱和水平（Watson 和 Harrison，1983）。继承锆石巨晶趋于丢失许多其古老的 Pb，并且其上可能增生新的锆石晶体。图 4-12 显示了苏格兰 Ben Vuirich 花岗岩的一个实例（Pankhurst 和 Pidgeon，1976）。下交点年龄（514±7 Ma）被解释为侵入年龄，上交点（1316±26 Ma）作为古老地壳物质被同化的近似年龄。

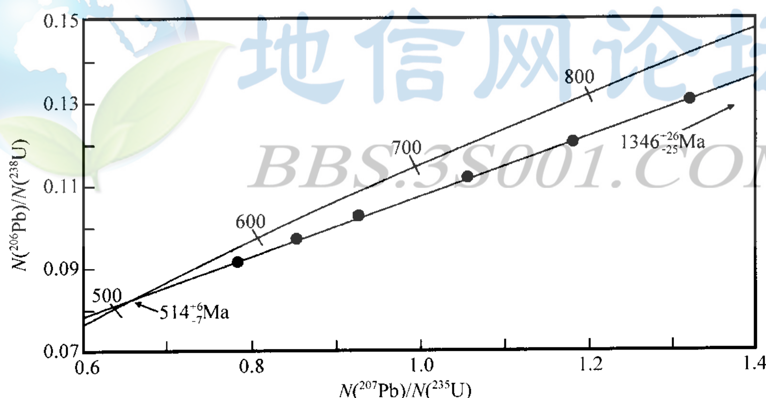


图 4-12　表示苏格兰 Ben Vuirich 花岗岩中由

新的加里东期 Pb 与继承的中元古代 Pb 混合的一致线图

（据 Pankhurst 和 Pidgeon，1976）

第二节　普通 Pb-Pb 定年

（4－5）和（4－4）U-Pb 衰变方程可重排后得到左边的 Pb/Pb 项：

$$\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_P - \left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_I = \frac{^{235}\mathrm{U}}{^{204}\mathrm{Pb}}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \tag{4－10}$$

$$\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_P - \left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_I = \frac{^{238}\mathrm{U}}{^{204}\mathrm{Pb}}(e^{\lambda_{238}t} - 1) \tag{4－11}$$

Nier 等（1941）证明如果这两个方程在同一系统内，可用式（4－10）来除以式（4－11），方程右边的^{204}Pb项可消去，留下$^{235}U/^{238}U$（在全太阳系中具恒定的 1/137.88 的比值）。得到简化方程：

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_I}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_I} = \frac{1}{137.88}\,\frac{(e^{\lambda_{235}t}-1)}{(e^{\lambda_{238}t}-1)} \qquad (4-12)$$

如果考虑许多具相同年龄和初始同位素成分的系统（如一个花岗岩体的许多全岩样品），由方程（4－10）和（4－11）可以看出，依其现今 U/Pb 比值，它们便具不同的 Pb 同位素成分。因此，以现今该岩套的 Pb 同位素组成作图（方程（4－12）的左边），如果是保持封闭系统，它们将形成直线排列。该排列的斜率，首次由 Houtermans（1947）称为“等时线”，仅取决于 t，并不要求任何此样品中的 U 和 Pb 含量的数据。要注意的是，等时线方程（4－12）是一个“超越方程”。换句话说，右边项（等于斜率）不能由代数解出得到年龄 t，因此通常是必须使用计算机反复迭代解出。

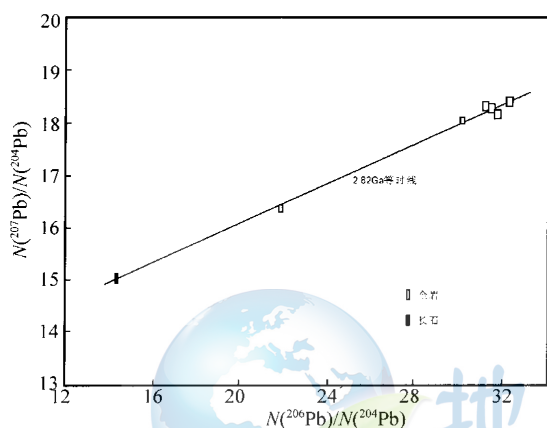


图 4-13 美国怀俄明花岗岩山岩基的全岩和矿物样品的 Pb-Pb 等时线图
（据 Rosholt 和 Bartel，1969）

由于要求 U-Pb 系统保持封闭，考虑到铀的高度活动性，对不可信的全岩 U-Pb 等时线法这种方法可能具某种优点。图 4-13 表示怀俄明花岗岩山的一条全岩 Pb-Pb 等时线图（Rosholt 和 Bartel，1969），它给出的地质校正年龄为 2.82 Ga。然而，如图 4-2 所示，这些样品遭受了灾难性的铀丢失。这可由 U-Pb 全岩系统从该侵入岩的形成时间一直到接近现在是保持封闭的事实加以解释，铀丢失的时间是最近的风化过程。这就使得 U-Pb 等时线无效，但由于岩石中铅同位素比值反映了风化前的铀含量，它们没有受到最近蚀变事件的扰动。

地球等时线

普通 Pb-Pb 定年技术的首次应用实际是对陨石而不是对地球岩石。Patterson（1956）对由三个石陨石与两个铁陨石组成的一套样品计算出（4.55±0.07）Ga 的 Pb-Pb 年龄，分析的最少放射成因样品是来自迪亚布洛峡谷铁陨石的陨硫铁（FeS）（图 4-14）。对该样品测得非常低的 U/Pb 比值（0.025），以致 Patterson 得出在陨石形成后在铅同位素组成上无可观测到的变化来自放射性衰变。因此，迪亚布洛峡谷铁陨硫铁代表了太阳系原始的 Pb 同位素组成。正像球粒陨石源限制了地球的 Nd 同位素演化一样，这是地球 Pb 同位素演化的一个重要基准。

Patterson 也解决了几十年中地质年代学家存在的一个问题，也就是地球的年龄。被认为代表全球 Pb 同位素组成最佳估计的一个现代海洋沉积物样品位于球粒陨石等时线上，并且具适于由从迪亚布洛峡谷（Canyon Diablo）陨硫铁成分在 4.55 Ga 时由放射成因

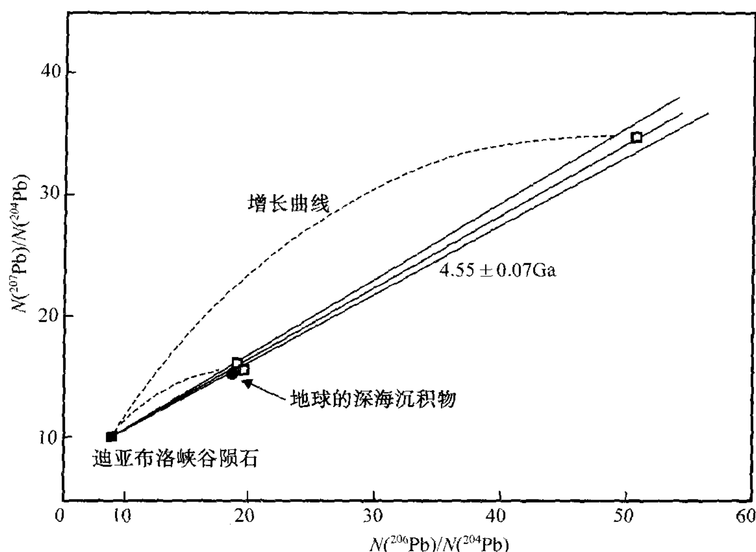


图 4-14 铁陨石与石陨石（实心与空心方块）及
海洋沉积物所代表的全球（实心圆）的 Pb-Pb 等时线图
（据 Patterson，1956）
表明地球位于陨石等时线上，因此也称为地球等时线

Pb 增长产生的 U 和 Pb 浓度。该发现对地球与陨石既具有相同的年龄，又最初起源于陨石提供了良好的证据。陨石等时线因此被称为地球等时线。

随后的研究表明，深海沉积物解释为地球总体成分仅仅是对地球 Pb 同位素演化复杂性的粗略近似。

第三节 Pb 模式年龄

一、Holmes-Houtermans 模式

如以上所讨论的，不同的 Pb 同位素定年方法着重在铀不同方面活动性问题。在锆石 U-Pb 定年方法中，所选矿物 U 保持很好，Pb 丢失具有模式并加以校正。在普通的 Pb-Pb 定年中，如果系统大多数时间内是封闭的，允许现代 U 丢失。这里讨论的铅模式方法，所分析的是不含铀的相，因此没有 U 丢失的问题。因为在方铅矿、钾长石中几乎不含铀，因此没有衰变。我们并不直接测定从现今向后的时间，而是测定方铅矿、钾长石源从地球形成到方铅矿、钾长石孤立的时间。此方法由 Holmes（1946）和 Houtermans（1946）分别独立地构想出来，他们将方铅矿 Pb 的同位素演化分成两部分。第一部分当作岩石系统，从地球形成直到方铅矿分离必定已保持对 U 和 Pb 的封闭。第二部分是在方铅矿本身中，它必定不含铀。对于地球 Pb 同位素演化该模式可作如下总结：

$$\underset{\text{地球年龄}}{T}\xrightarrow{\text{铀在岩石中的衰变}}\underset{\text{方铅矿年龄}}{t}\xrightarrow{\text{方铅矿中无铀的衰变}}\underset{\text{现在}}{P}$$

该模式^{207}Pb 的基本衰变方程为

$$^{207}Pb_t = {}^{207}Pb_T + {}^{235}U(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \tag{4-13}$$

因为“t”不为0，此衰变方程比式（4－1）更为复杂。接着将每一项除以^{204}Pb并重排。对于^{206}Pb使用相同的程序，便得到

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_T = \frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \tag{4-14}$$

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_T = \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}) \tag{4-15}$$

方程（4－14）除以方程（4－15），结果简化如下：

1）方程右边的^{204}Pb项被消掉。这便得到现今铀同位素比值的因子，即常数1/137.88。

2）$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t$和$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t$代表现今的成分，因为方铅矿中没有铀。

3）时间“T”时的Pb同位素成分代表太阳星云的成分，也就是原始地球成分，现以迪亚布洛陨硫铁代表（C.D.）。

方程可写为

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - C.D.}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_P - C.D.} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t})}{(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})} \tag{4-16}$$

如果方程左边的同位素比值代表了时间t来自地幔的一个样品，右边的项对应于连接太阳星云成分的等时线斜率（图4-15）。

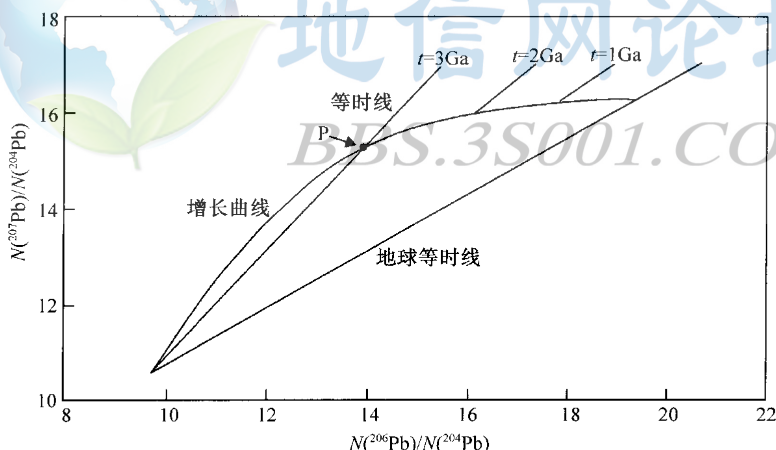


图4-15　表示从3 Ga前全球库提取的方铅矿现今成分(P)的Pb-Pb等时线图

（据Russell和Farquhar，1960）

应用Holmes-Houtermans模式，方铅矿、钾长石源岩假定是具“单阶段”Pb同位素历史的封闭系统。对于此方铅矿源岩可构筑出其增长曲线，从原始Pb成分到所分析的方铅矿成分，对于不同的t值进行校正（由于此曲线为超越曲线，t不能直接地从方程左边的成分解出）。增长曲线的形状由衰变常数、轨迹由封闭系统方铅矿源岩的$^{238}U/^{204}Pb$或“μ”值所决定。对于描述的单阶段模式，称为μ_1，通常在7与9之间。根据Holmes-Houtermans模式，并不是每一个方铅矿、钾长石源岩需由具相同μ值确定的相同增长线

确定，方铅矿体被认为是在附近从当地大陆基底浓集了该金属。然而，这个前提是有关的基底从地球形成以来就一直存在，但现在认为是极不可能的。

Holmes-Houtermans 模式遇到的主要问题是当更多的方铅矿被分析后发现它们越来越宽地离散分布于 Pb-Pb 等时线图上（图 4-16）。一些测出的年龄明显是错的，因为它们属于将来。其他位于主要趋势之外的常常给出地质上证明是不可能的年龄，它们被称为“异常铅”。这种情形的关键问题是在缺少其年龄的其他证据时，缺少可预测方铅矿是否异常的先验准则。

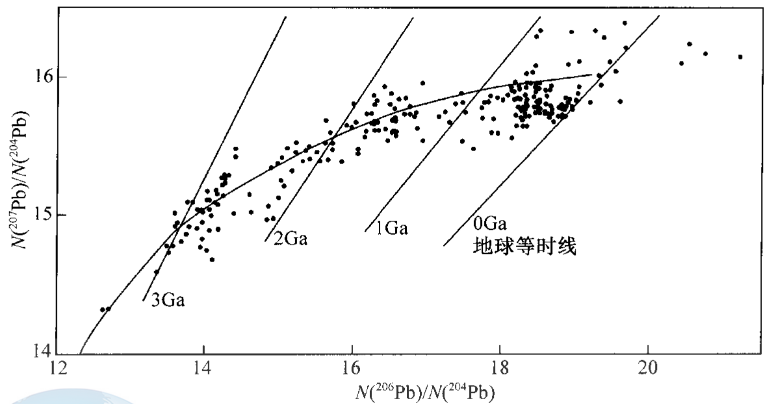


图 4-16　所分析的来自不同环境的方铅矿 Pb-Pb 等时线图

（据 Stanton 和 Russell，1959）

二、整合铅

由于地球演化的复杂性，即使在 20 世纪 50 年代就认识到：对于一给定方铅矿矿床的围岩自地球形成以来不可能一直保持封闭系统。Alpher 和 Herman（1951）试图通过将方铅矿源岩中的 Pb 同位素演化归结于单一的世界范围的均一源来克服此问题，这种源被 Russell（1956）当作地幔。作为观察到的方铅矿 Pb 同位素变化的解释，该模式明显是非常不适当的，但它是 Stanton 和 Russell（1959）提出的更切实际的地质模式的基础。

Stanton 和 Russell 发现一定类的 Pb 确实位于单一封闭系统增长曲线上。绿岩带与岛弧中与沉积岩和火山岩相组合的硫化物，结构上与寄主岩石是整合的（与穿切脉形成对比）。Stanton 和 Russell 将这些矿床当作沉积盆地中与火山中心相组合的同成因矿床，并因此作为直接来自上地幔无地壳污染的代表性方铅矿。

Stanton 和 Russell 选择了满足这些条件的 9 个不同时代的矿床，并拟合了一条 μ_1 值为 9 的单阶段（上地幔）增长线（图 4-17）。因为它们整合产出，这些铅被称为“整合铅”，所有其他不能拟合此曲线的方铅矿推断为“异常铅”。异常铅被分成几组，如以密苏里 Joplin 矿床为代表的“J－型”铅，其年龄给出的是未来值；一些其他类型如“B”型铅给出过去的年龄。不幸的是，由于地壳过程中 Pb 的活动性，很难开发出一套先验准则来拟合整合 Pb 演化模式的方铅矿。因此，作为一种测年工具，方铅矿很大程度上是不可靠的。然而，它可能提供下面要讨论的地球演化的有力限制。

三、开放系统 Pb 演化

早在 1956 年，Russell 就考虑到地幔并不一直对 U 和 Pb 保持封闭系统的可能性，因

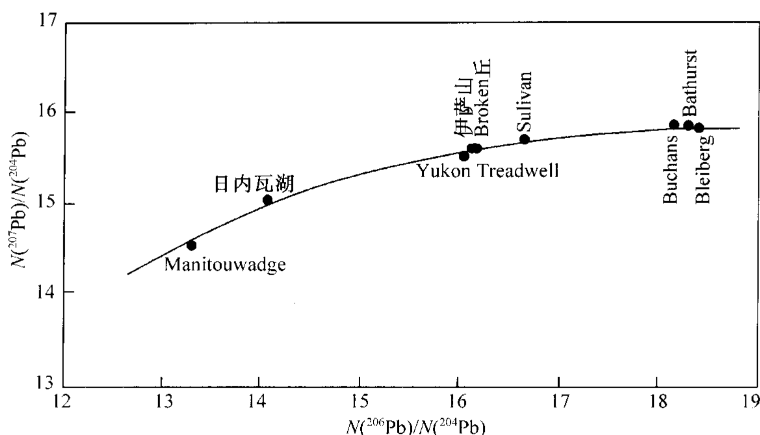


图 4-17　构成整合 Pb 模式基础的方铅矿矿石的 Pb-Pb 等时线图
（据 Stanton 和 Russell，1959）

此，因为某种类型的分异机理，它在不同的时间可能具变化的 μ 值。然而，用地幔封闭系统解释无污染方铅矿成分的整合铅模式的成功，缓解了这种复杂性。

20 世纪 70 年代早期，对铀衰变常数的新测定（Jaffey 等，1971）及从迪亚布洛原始 Pb 的更佳估计有必要重新审查整合铅模式。例如，使用新值，根据 Pb-Pb 陨石定年，地球的年龄修改为 4.57 Ga（Tatsumoto 等，1973），对于显生宙岩石单阶段模式铅年龄所给结果在误差上高达 1 Ga。或者，得到合理拟合整合方铅矿计算出的曲线给出 4.43 Ga 的较低的地球视年龄（Doe 和 Stacey，1974）。

为了解决这些问题，Oversby（1974）提出了随时间 μ 值日益增加的方铅矿演化（地幔）源模式（近似为一系列 μ 的小增量）。该模式由 Cumming 和 Richards（1975）加以解释，他们用 μ 值线性增加模拟了方铅矿源。也许令人惊奇的是 Cumming 和 Richards 把该方铅矿源当作区域地壳的平均。然而，这可能不像它听起来那么离奇，因为后来的工作表明地幔和地壳 Pb 演化事实上是相耦合的，并且上地幔铅由地壳得到大量缓冲。Cumming 和 Richards 的模式对所选的方铅矿数据得到了好的拟合，但仍然暗示着 4.50 Ga 的年轻地球视年龄。

Stacey 和 Kramers（1975）使用迪亚布洛 Pb 和平均的现代 Pb（锰结核、海洋沉积物及岛弧岩石的混合物）来定义复合增长线的端员。这是由两个具有不同 μ 值（μ_1 和 μ_2）的封闭系统产生的，时间上由世界范围的分异事情将其分离。该封闭系统由上地幔与上地壳的相结合构成（下地壳、下地幔和地核孤立）。对所选的整合方铅矿（包含沉积物定年），该模式给出的最佳拟合是当 $\mu_1=7.2$、$\mu_2=9.7$ 时，该事件的年龄为 3.7 Ga（图 4-18）。此时间被解释为地壳形成的高峰，并对由西格陵兰 Amitsoq 片麻岩测定出的 3.7 Ga 年龄特别有说服力。然而，Stacey 和 Kramers 承认他们的模式仅仅是真实地球中铅同位素演化的一种近似。例如，该模式中离散的 3.7 Ga 可能实际上代表在古太古代期间地球演化的缓慢变化。

铀 Pb 的两个同位素系统在从具有复合地壳历史的异常 Pb 中分离出整合铅构成一种有力的制约。然而，在两同位素系统中固有的曲线排列使得评估整合铅数据对地球铅同位

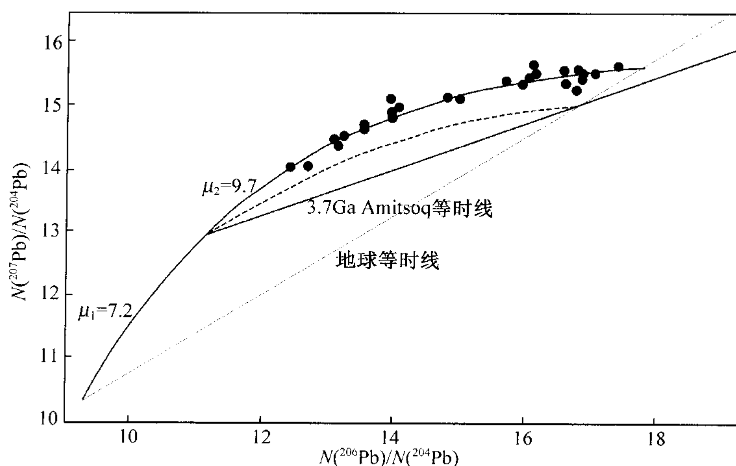


图 4-18　方铅矿源两阶段铅同位素演化模式的 Pb 同位素图
（据 Stacey 和 Kramers，1975）

素演化模式拟合的优度及概念理解上，该系统变得困难。Manhes 等（1979）开发了克服第一类问题的一种线性表示法，但他们的方程非常复杂，降低了其实用性。为了简化这种数据表示法，Albarede 和 Juteau（1984）像对 Nd 同位素处理那样，在分开的 Pb 同位素比值对时间图上分析了每一个 U-Pb 系统。然而，因为 U 和 Th 相对于地球年龄半衰期有限（不像 Nd），为了得到演化直线，时间维必须以指数形式表示。

Albarede 和 Juteau 利用了来自 Stacey 和 Kramers（1975）及 Cumming 和 Richards（1975）相结合的方铅矿数据及来自伊苏阿最老的地球方铅矿数据（Appel 等，1978）。后者相当大地加强了此数据库。因为它提高了对早期地球铅演化的限制。对这些数据拟合一条线性增长线（相当于源区恒定的 μ 值），引起该线与迪亚布洛 Pb 同位素组成在视年龄 4.4 Ga 处相交（很好地吻合于 Doe 和 Stacey，1974 和 Manhes 等，1979 的结果）。这对于 ^{206}Pb 表现得最清楚（图 4-19），但对于 ^{207}Pb 就没这么强烈。然而，这样晚至 4.4 Ga 的地球增生与 4.55 Ga 分异的陨石是不一致的。因此，另外一种假设是早期源具有较低的 μ 值。因此，Stacey 和 Kramers 的模式得到了支持，但是由于数据中的噪声，Cumming 和 Richards 的模式也不能排除。真实情况可能介于这两者之间，包括在太古宙 μ 值的迅速变化，但随后相当稳定。

上面的现象表明，方铅矿源在过去 3.8 Ga 内沿着比地球等时线高的 μ 曲线增长。Armstrong（1968）和 Russell（1972）认为，此现象可由地壳与地幔之间 Pb 的再循环（双向搬运）加以解释。此概念由 Doe 和 Zartman（1979）进一步发展并提出了地球的 Pb 同位素演化的计算机模拟。

Doe 和 Zartman 定义了三个源：上地壳、下地壳和上地幔（深度＜500 km）。根据大陆增生开始于 4 Ga 前和经常的造山作用混合地幔与地壳源从而产生分异的地壳块体的证据，他们以 400 Ma 时间间隔及地幔随时间的变化贡献比例的减少来模拟造山作用。地壳贡献代表侵蚀和大陆基底。造山作用同时从三个源提取 U、Th、Pb 并将它们混合，重新分配后再返回到这些源中（图 4-20）。U 分馏进入上地壳代表着麻粒岩相变质作用。

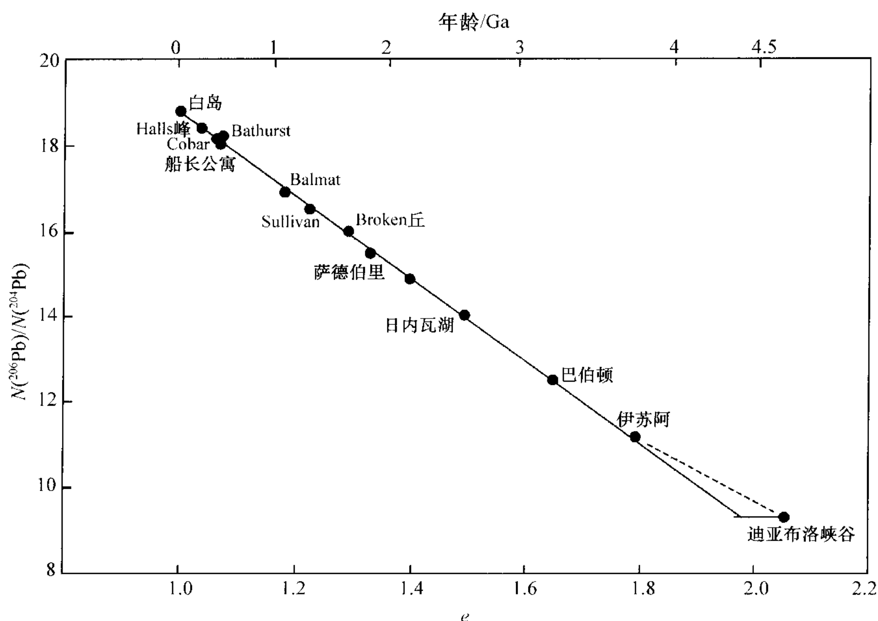


图 4-19　$^{206}Pb/^{204}Pb$ 随时间演化的指数图

（据 Albarede 和 Juteau，1984）

证明了方铅矿源的线性同位素演化趋势的拟合

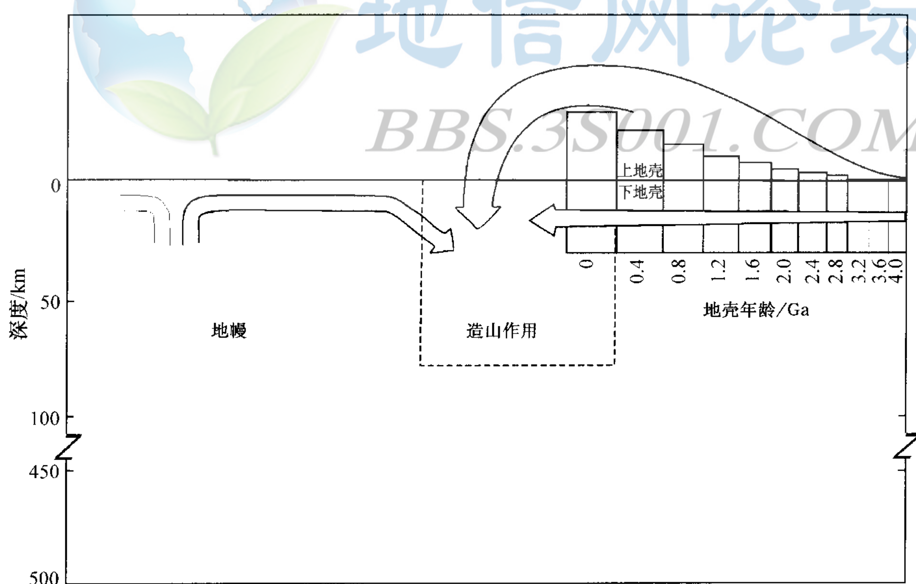


图 4-20　铅构造模式示意图

（据 Doe 和 Zartman，1979）

表示地壳与地幔库混合进入到造山带库（方铅矿源）中

由“铅构造模式”产生的造山作用成分经验上为拟合方铅矿铅得以限制，其他结果产生的增长曲线如图 4-21 所示。计算的上地幔 μ 值类似于全地壳，但是放射成因上地壳 Pb

进入地幔的再循环使得地幔 μ 值随时间明显增加。此过程由非放射成因的下地壳源的发展得到平衡，因为在下地壳的麻粒岩相变质作用过程中相对于 U，优先保留 Pb。

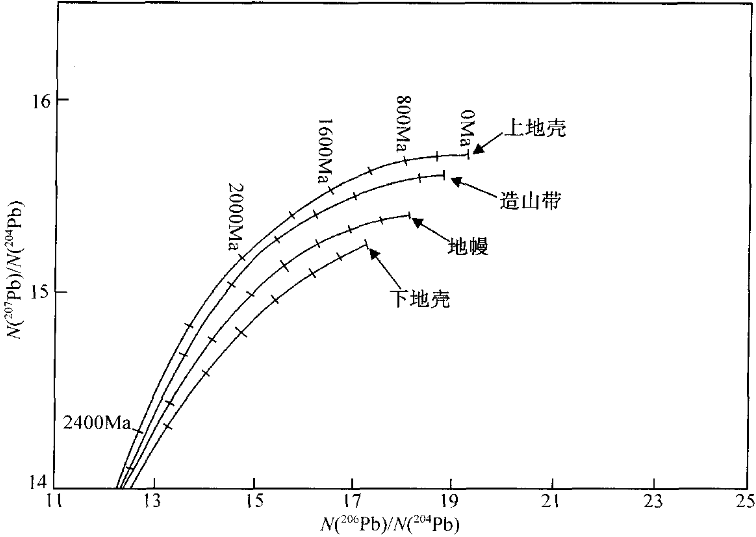


图 4-21　由铅构造模式计算出的四个库同位素演化的 Pb-Pb 等时线图

（据 Doe 和 Zartman，1979）

当 Doe 和 Zartman（1979）的铅构造模式在考虑地幔中 Pb 同位素演化取得根本性的进展时，它代表了一个过分简化的方铅矿 Pb。毫无疑问，它对在地壳中具不同演化历史的矿床提供了一般化的源。随后的注意力从假定的方铅矿源的概念转移到地幔和地壳 Pb 同位素的演化的特定模式。为了改进这些模式（如 Zartman 等，1981；Zartman 等，1988），注意力的主要焦点转向海洋火山岩的 Pb 分析。然而，这里值得注意的是，Doe 和 Zartman 对上地壳 Pb 成分的估计近来由来自各主要河流的总悬浮沉积物的同位素分析得到证实（Asmerom 等，1993）。

第四节　Pb-Pb 定年与地壳演化

因为 Pb-Pb 全岩法仅取决于同位素成分，它能相当抗变质重启动，并能得到一些混合源的年龄信息。对西格陵兰片麻岩由 Pb-Pb 定年研究提供了这些应用的典型实例（Taylor 等，1980；Moorbath 等，1981）。

西格陵兰 Fiskanaesset、Nordland 和 Sukkertopen 的 Nuk 片麻岩（图 4-22 中的实心圆）位于斜率年龄为 2900 Ma 的参考线上。如果计算单阶段地幔增长曲线来拟合这条等时线得到的 μ_1 值为 7.5，它是典型的年轻太古宙片麻岩地体幔源值（Moorbath 等，1981）。此单阶段模式地幔成分并不预期代表着真实地球，因为上面的说明已表明是过分简化的，然而，该值提供了不同地壳形成事件间对比的方便标准。

Nuk 片麻岩大约是一个两阶段 Pb 同位素演化模式，第一阶段是在地幔中，第二阶段是每个分析的全岩系统。然而，事实上在中间可能有另外两个短阶段。其中之一可能代表

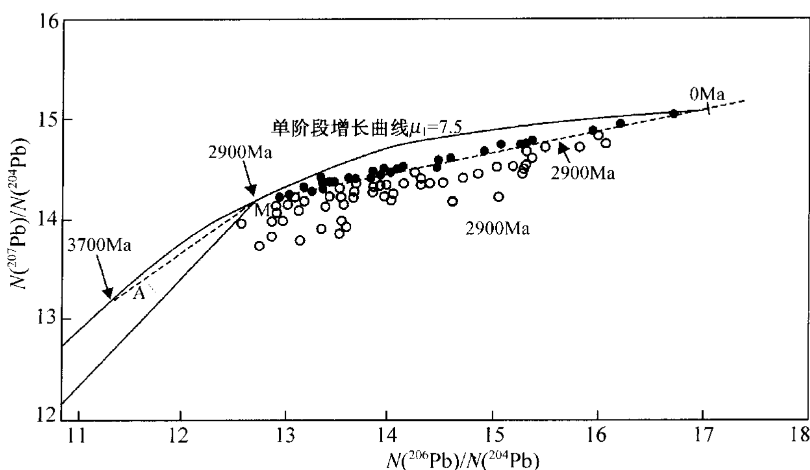


图 4-22　西格陵兰基底片麻岩底的 Pb-Pb 等时线图

（据 Taylor 等，1980）

实心圆为 Fiskanaesset、Nordland、Sukkertopen 的 Nuk 片麻岩；空心圆为靠近 Godthaab 被污染的 Nuk 片麻岩；M 为 2900 Ma 时的地幔；A 为 2900 Ma 时 Amitsoq 片麻岩的范围

着在随后重熔形成英云闪长质岩浆之前从地幔提取了玄武岩。第二个阶段可能出现于地壳中英云闪长岩侵位与其高级变质作用之间。该两个短阶段一起被 Moorbath 和 Taylor（1981）称为地壳增生－分异超级事件。

来自靠近 Godthaab 的 Nuk 片麻岩（图 4-22 中的空心圆）分散地分布于 2900 Ma 等时线下。然而，Taylor 等（1980）认为如果这些年龄校正到 2900 Ma 前，它们应位于 2900 Ma年龄的地幔与当地地壳（由平均 3700 Ma 老的 Amitsoq 片麻岩（A））间的混合线上。由于它们低的铀含量，Amitsoq 片麻岩在 3700 与 2900 Ma 前 Pb 同位素比值几乎没有变化。假定这些端员，从“M”到“A”向下达混合线的距离指示进入到岩浆中的地壳 Pb 的分数。由新太古代 Nuk 岩浆遭到的地壳 Pb 污染的不同程度与已知的古太古代地壳的范围是一致的。因此，当 Godthaab 位于 Amitsoq 片麻岩基底上时，Fiskanaesset、Nordland 或 Sukkertopen 还没有暴露。

Qorqut 花岗岩靠近 Godthaab 处也暴露于 Amitsoq 片麻岩地体内（Moorbath 等，1981）。全岩样品形成一条斜率年龄为 2580 Ma 的线性排列（图 4-23）。如果对这些数据试图拟合单阶段地幔增长线，将获得不可能的 6.23 低 μ_1 值，表明 Qorqut 花岗岩不能是幔源熔体。事实上，Qorqut 花岗岩的初始 Pb 同位素比值与 2580 Ma 时所分析的 Amitsoq 地壳的平均成分紧密吻合，表示了 Qorqut 可能是 Amitsoq 片麻岩部分熔融的产物。因此它大致有三阶段 Pb 同位素演化——阶段 1：地幔；阶段 2：Amitsoq 地壳；阶段 3：Qorqut 花岗岩。Qorqut 花岗岩$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值（0.7083±4）支持该模式。

一般认为，在地壳增生和片麻杂岩的变质分异事件之间相当短的期间（小于200 Ma），不一定影响使用 Pb-Pb 系统对分异事件的定年。然而，如果两事件的间隔很大，可能会获得假年龄。在挪威西北 Lofoten Vesetalen 的 Vikan 片麻杂岩提供了一个很好的实例。如果我们假定这些岩石在它们从同位素均一（地幔?）源产生后保持封闭系统行为，得到的斜率年龄为（3410±70）Ma（Taylor，1975）。然而，Nd 模式得到大约 2.4～2.7 Ga 的年龄

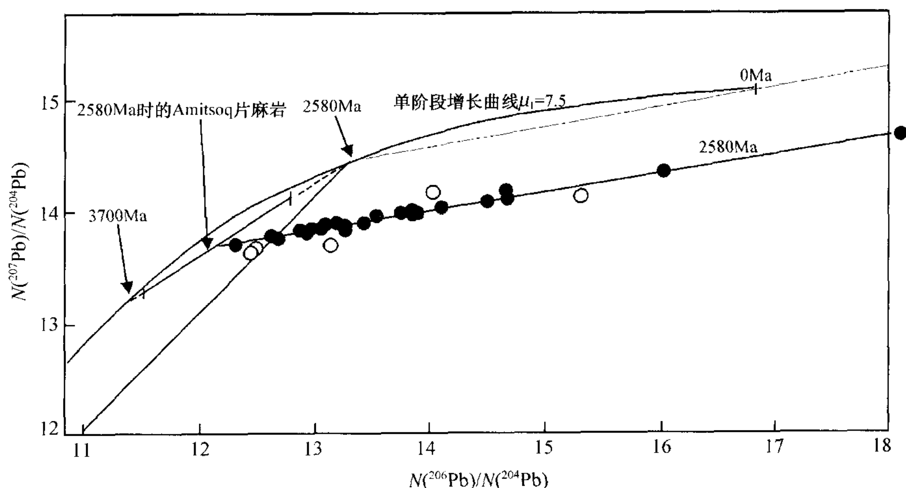


图 4-23　Qorqut 花岗岩样品的 Pb-Pb 等时线图

（据 Moorbath 和 Taylor，1981）

说明了它们的初始比值与 2580 Ma 时的 Amitsoq 片麻岩平均组成相吻合；空心符号不参与回归

（Jacobsen 等，1978）。

随后在该片麻岩中现今 U/Pb 比值的检查（Griffin 等，1978），揭示它们均一性太低以致不能支持所观察到的 Pb 同位素组成的范围。现在认为这些 Pb 同位素比值产生于经历了大约 1760 Ma 高级变质作用的 2680 Ma 老火成原岩中。原岩中的 Pb 同位素成分在图

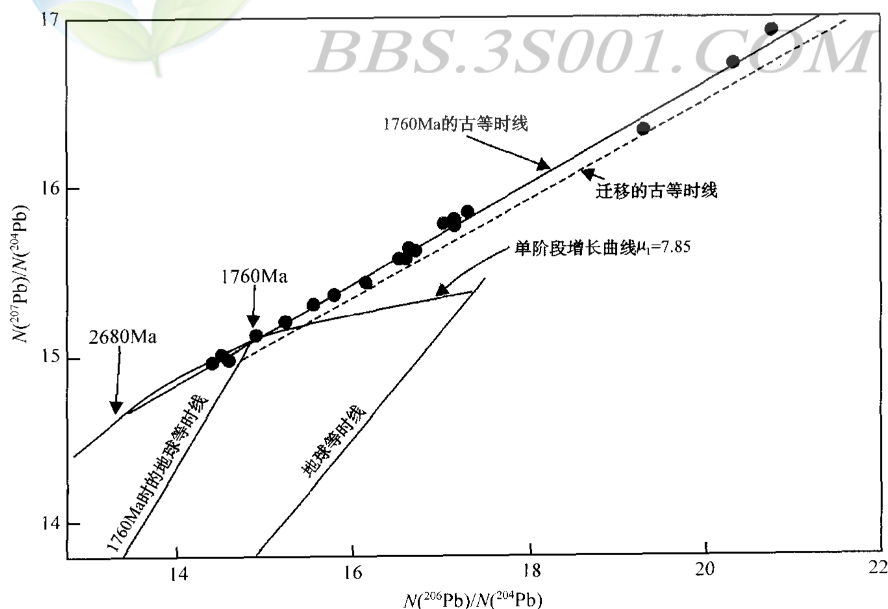


图 4-24　由挪威西北 Vikan 片麻岩确定位移古等时线的 Pb-Pb 等时线图解

（据 Moorbath 和 Taylor，1981）

这些岩石是在 1760 Ma 前经历了麻粒岩相 U 亏损事件的 2680 Ma 老的原岩形成的

4-24 中被表示为变质作用时的一根古等时线。在 1760 Ma 时如果这些岩石亏损 U 到近均一的水平，那么随后的 U 衰变将产生“位移古等时线”（Griffin 等，1978；Moorbath 等，1981），它几乎平行于原来的古等时线。

该位移古等时线的斜率大约是从时间 T（原岩年龄）到 t（变质年龄）的 Pb 演化。这可由类似于式（4－16）方铅矿演化的方程加以描述：

$$\frac{\left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_P - \left(\frac{^{207}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_t}{\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_P - \left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_t} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t})}{(e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})} \tag{4-17}$$

相比之下，单一的 Pb/Pb 等时线方程（4－12）描述的是从 t 到现在的，因为其依据相对于 1760 Ma 前现今较低的 $^{235}\mathrm{U}/^{238}\mathrm{U}$ 流行值得到要大很多的年龄。

位移古等时线可通过检查 Pb 与 Sr 或 Nd 定年的一致性和观察到的 Pb 同位素组成适当地被样品中的 U/Pb 比值支持来查明。由 Whitehouse（1990）在苏格兰西北处 Hebrides 的高角闪岩相片麻岩中发现了另一个例子。通过替代 2660 Ma（Badcallian）Pb 均一化事件作为方程（4－17）中的 T，并假定在第二事件后具均一的 U/Pb 比值，他能估计出第二事件的时间（t）。计算出的（1880±270）Ma 年龄与 Laxfordian 变质事件的时间跨度是一致的。



第五章　K-Ar 与 Ar-Ar 定年

钾是地壳中最丰富的 8 个元素之一，并且是许多造岩矿物的主要组分。然而，放射性同位素^{40}K仅占总钾的 0.012%。89.5%的^{40}K衰变成为^{40}Ca，但在多数岩石中被普通（非放射成因）^{40}Ca所掩盖，普通^{40}Ca在总钙中占 97%。因为放射成因^{40}Ca丰度变化在多数岩石中非常有限，因此该方法作为测年工具其应用受到限制。仅 11%的^{40}K衰变产生^{40}Ar。氩是稀有气体，其中放射成因组分为主。它占大气氩的 99.6%，相当于干空气体积的 0.93%。

通过三种不同途径衰变成^{40}Ar,其中两个包含由核对轨道电子的捕获。正电子发射仅占衰变到^{40}Ar的 0.01%。电子捕获(EC)衰变(因此可认为代表^{40}K到^{40}Ar衰变的全部途径)常数目前的推荐值为 $0.581\times10^{-10}a^{-1}$,相当于半衰期为 11.93 Ga(国际地球科学联合会地质年代学分委员会;Steiger 和 Jager,1977),它是由 6 个最佳计数测定值加权平均得到。

由放出 β 粒子衰变成^{40}Ca,其 β 衰变常数现在采用 $4.962\times10^{-10}a^{-1}$,相当于半衰期为 1.397 Ga。$^{40}K$两分支衰变的总衰变常数为 $5.543\times10^{-10}a^{-1}$,相当于半衰期为 1.25 Ga。

衰变成^{40}Ar的^{40}K原子分数由表达式（$\lambda_{EC}/[\lambda_{EC}+\lambda_{\beta}]$）给出。因此，代入一般衰变方程（1－10），含钾矿物或岩石中^{40}Ar的增长可写成

$$^{40}Ar_{total} = {}^{40}Ar_I + \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{total}} \cdot {}^{40}K(e^{\lambda_{total}t} - 1) \qquad (5-1)$$

然而，如果系统在形成时完全脱除了 Ar 气，初始 Ar 项便消失，方程便简化成

$$^{40}Ar^* = \frac{\lambda_{EC}}{\lambda_{total}} \cdot {}^{40}K(e^{\lambda_{total}t} - 1) \qquad (5-2)$$

式中$^{40}Ar^*$表示仅为放射成因氩。

第一节　K-Ar 定年法

一、分析技术

已发现天然产出的钾同位素组成在地球各类岩石中是有效恒定的，只有极少几个例外（如 Garner 等，1976）。因此，一矿物或岩石的^{40}K含量通常是直接通过由总钾的化学分析，然后乘以 1.2×10^{-4}获得放射性同位素的含量。各种方法可用来测定钾含量，包括 x 射线荧光、中子活化分析和同位素稀释法。常用的是火焰光度法，该方法特别适合于碱性金属。如果仔细使用此方法 K 的测定精度可达 1%。它的精确度可能比其他方法低（如同位素稀释法），但是相当快速与廉价的设备。

地质样品中捕获的氩在氩提取线上被释放出来并加以纯化，被富集的同位素稀释剂稀释，而后送入质谱计进行同位素分析（图 5-1）。因为大气氩易于吸附，样品必须具尽可能小的表面积。因此，单矿物或全岩碎片不研磨成粉末。样品装载到提取线内后，必须在

真空下烘烤以从系统中抽去所有可能的大气氩。随后，在隔离真空泵后，将样品引入到射频感应炉内的钼坩埚中。坩埚被加热到大约 1400℃，因此，样品被熔融并释放出所有捕获的气体。这些气体主要由 H_2O 与 CO_2 组成，具非常少量的氩和其他稀有气体。除稀有气体外的所有气体可通过与钛升华炉中的钛蒸气反应或使用皂石“吸气剂”被去除。活性炭冷阱用于操作过程中暂时吸附稀有气体。

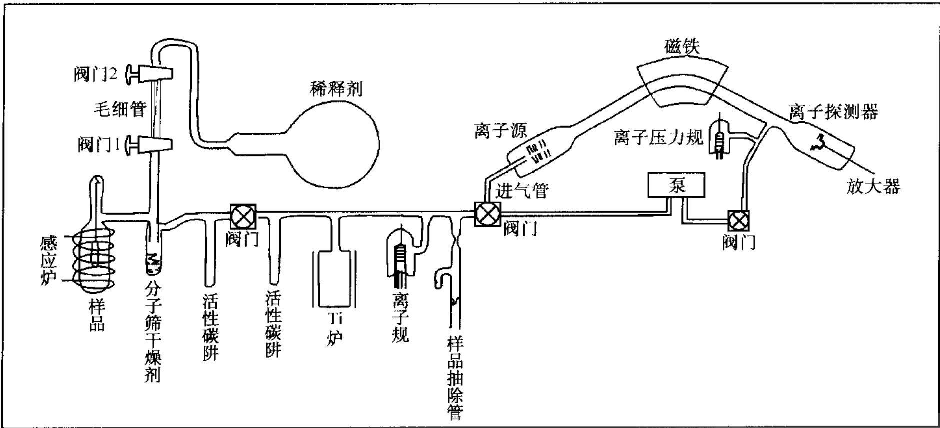


图 5-1　与静态气体质谱计相连的氩提取线示意图

（据 Dalrymple 和 Lanphere，1969）

高度富集^{38}Ar 的稀释剂通常储存在一大玻璃球中。该玻璃球连接到两阀门间具低死空间的固定体积、一定长度的毛细管（图 5-1）。当阀门 1 关闭时毛细管与玻璃球相接通。然后关闭阀门 2，两阀门间已知体积的稀释剂通过打开阀门 1 加入到样品中。因为玻璃球的压力随着每次气体的引出而降低，随后稀释剂分样含越来越少的^{38}Ar 分量。然而，分样通过与已知体积的大气氩混合作周期性校正从而完成同位素稀释分析。加入到每一样品中的^{38}Ar 稀释剂的量通过标明其在系列中的序号并在两个校正分析值间内插得到（Lanphere 和 Dalrymple，1966）。从典型几百毫克样品中释放的氩量是非常少的，一般小于 10^{-6}cc（cm^3）STP（标准温度和压力 = 1 大气压下 25℃）。因此，同位素分析是静态完成的。换言之，在与泵隔离之后全部样品被一次送入质谱计。未知的两个样品间空气的$^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值测定作为对仪器校正的校对，其通常值为 295.5 ± 0.5。

通常使用两种不同类型的质谱计。现代稀有气体质谱计趋于类似于固体源质谱计，具几 kV 高加速电压，通过改变磁场选峰。这种类型的仪器问题是离子的高速度使它们植入到无论什么时候都受到离子束轰击的真空系统的金属部件中。在下列样品分析中这些离子从金属表面又扩散出来。因此，记忆效应必须仔细校正。通过用可能轰击金属部件的离子束抛光可将此效应降低。许多较老的仪器使用几百伏的加速电压与小的永久磁铁。加速电压被打开聚焦不同的核素进入收集器。这种类型的仪器几乎没有记忆效应，但在同位素比值测定中精度要差得多。因为离子源是气体，在两种类型仪器中没有与质量有关的分馏问题。

典型的氩同位素质谱如图 5-2 所示。任何^{36}Ar 信号的存在表明普通的或非放射成因氩的存在。事实上这几乎是不可避免的由于从系统中除去所有大气氩的巨大困难性。如果样

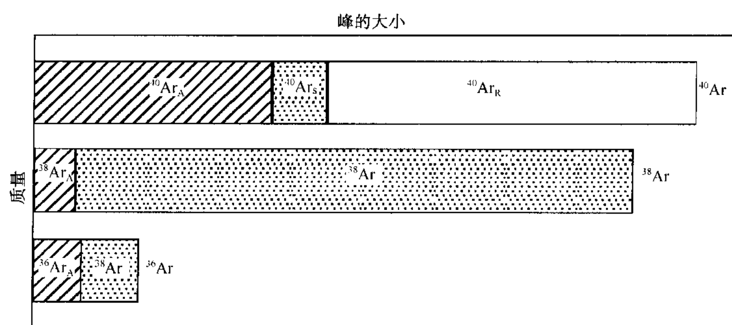


图 5-2　由放射成因 Ar(白色)、稀释剂(点)及大气污染(斜线)三部分混合的 Ar 质谱峰示意图
(据 Dalrymple 和 Lanphere，1969)
峰的大小没按比例表示

品在其形成时完全脱气，它就不含继承的非放射成因氩，那么，测定的^{36}Ar峰通过乘以 295.5 校正大气氩的^{40}Ar峰。

$$^{40}Ar^* = {}^{40}Ar_{total} - 295.5 \cdot {}^{36}Ar \qquad (5-3)$$

类似地从^{38}Ar的峰中减去 0.063% 的大气氩。^{40}Ar和^{36}Ar的峰也必须校正稀释剂中这些同位素的小量分馏。然后通过与净^{38}Ar峰（由已知量的稀释剂形成）的大小比较就可得到出样品中放射成因的$^{40}Ar^*$的量（换言之，这是同位素稀释法测定）。有些样品中的^{40}Ar和^{40}K丰度，年龄通过重排方程（5－2）便可以计算出年龄：

$$t = \frac{1}{\lambda_{total}} \ln\left[\frac{^{40}Ar^*}{^{40}K} \cdot \frac{\lambda_{total}}{\lambda_{EC}} + 1\right] \qquad (5-4)$$

有必要假定样品不含初始氩（通常称为“过剩”氩），因为这可能具有不同于大气氩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值，导致不能校正具中等$^{40}Ar/^{36}Ar$比值的混合物中的大气污染。另外，K-Ar 年龄取决于样品 K 和 Ar 在其全部历史中的封闭系统行为。

$^{36}Ar/^{40}Ar$比值必须以高精度分析，因为大气 Ar 校正将此测定的误差放大近 300 倍。一旦大气污染超过总氩的 70%，^{36}Ar的误差对年龄测定有严重的影响。对老的或富钾样品该校正并不是问题，而是对测定年轻物质的主要限制（Cox 等，1967）。

自 1967 年以来，测量精度已有大量提高，能测定非常年轻的岩石。然而，Mussett 和 Dalrymple（1968）证明火山岩含有“锁闭的”大气（非放射成因）氩，其中一些甚至不能通过真空中的烘烤除去。因此，即使低空白分析系统，在地球熔岩中小量残余的大气组分几乎是不可避免的。

二、继承氩和 K-Ar 等时线图

因为^{36}Ar被用作大气污染的监控体，在 K-Ar 测年中没有东西来校正在结晶时进入到矿物或岩石中的初始氩。因此，必须假定不存在。然而，Damon 和 Kulp（1958）通过发现在绿柱石、堇青石和电气石中初始或“过剩”氩的存在，证明这种假设不成立。因为这些矿物都具环状结构，最初假定环状堆砌产生通道，从流体中继承的过剩氩能存留其中。Damon 和 Kulp 认为，此问题也可能出现于角闪石中，在角闪石中碱性阳离子位置的部分空穴可为过剩氩提供存留空间。

然而，随后 Hart 和 Dodd（1962）发现辉石中也存在过剩氩。因为辉石的结构没有任

何适合氩存在的空穴，Hart 和 Dodd 认为，氩必定位于晶体位错或结构缺陷中。这意味着过量的氩是结晶环境的产物而不是寄主矿物。Hart 和 Dodd 所分析的辉石来自原始深成岩，而不是通常在 K-Ar 定年中使用的火山岩或浅成岩。因此他们提出过量氩在来自深成环境的样品中可能是一种常见的特征。

Dalrymple 和 Moore(1968)将过量氩的存在扩展到了水下熔岩。他们测定了来自夏威夷基拉伟厄火山东北脊上 500～5000 m 深处熔岩流中玻璃质枕状边缘和全岩核的年龄。各种地质证据已证明了该样品的历史年龄(第四纪)，但发现 K-Ar 年龄高达 43 Ma。并且，一个火山岩枕从边缘到内部的一系列样品(来自 2590 m 深处)表现出视 K-Ar 年龄与距边缘的距离呈反相关关系(图 5-3)。这是由于继承于地幔源的初始或过量氩被岩浆捕获所致。因此，岩浆在高的静水压力下淬火，继承的氩在喷发时没有像大陆熔岩中一样完全脱气。

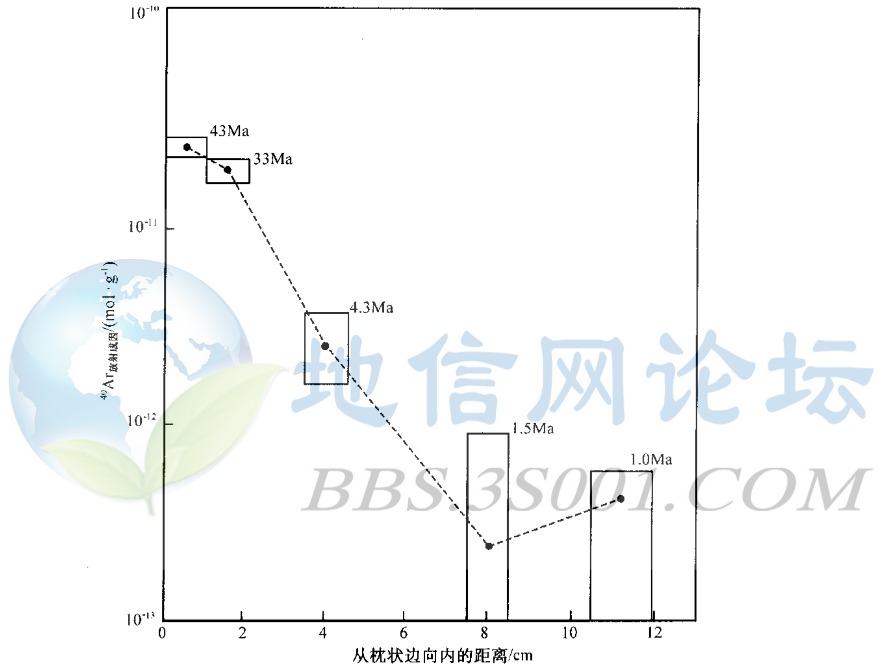


图 5-3　来自夏威夷的水下枕状熔岩中过剩放射成因^{40}Ar 的含量

（据 Dalrymple 和 Moore，1968）

然而，即使一些大陆喷发的熔岩随后也发现含有继承氩。McDougall 等（1969）遇到来到新西兰具历史年龄的大陆玄武岩具可测量出的放射成因的^{40}Ar。该熔岩由^{14}C 对其中的木质包体所作的年龄测定小于 1 ka，然而给出的 K-Ar 年龄高达 465 ka。这便导致 McDougall 等考虑究竟这种继承氩能否测出或校正。

他们提出原始^{40}Ar 信号（未校正大气污染）除以^{36}Ar，并对 K/Ar 比值作图形成一条类似 Rb-Sr 那样的等时线（图 5-4）。通过将方程（5－1）中的初始 Ar 项扩展为包括大气和过剩组分，并各项都除以^{36}Ar。这种方法取得成功：

$$\left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}}{^{36}\mathrm{Ar}}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}}{^{36}\mathrm{Ar}}\right)_{\text{atm}} + \left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}}{^{36}\mathrm{Ar}}\right)_{X} + \frac{^{40}\mathrm{K}}{^{36}\mathrm{Ar}} \cdot \frac{\lambda_{\mathrm{EC}}}{\lambda_{\mathrm{EC}} + \lambda_{\beta}}(e^{\lambda_{\text{total}}t} - 1) \qquad (5-5)$$

该方程的形式为

$$y = 295.5 + c + xm \tag{5-6}$$

当分析来自一单一完全脱气系统，如熔岩流的一套样品，c 项等于 0。因此，当在等时线上作图，分析点应形成截距为 295.5 的直线，其斜率就是喷发年龄。事实上，这种排列仅仅是样品与大气氩的混合线。当单一分析校正大气氩，我们有效将 295.5 作为起始点并测定出年龄。

McDougall 等（1969）研究的情况，熔岩大约年龄为 0。因此，组成他们的“等时线”的分析（如图 5-4）代表岩浆中与大气氩不同比例混合所捕获的氩。McDougall 等推测这种捕获的氩可能来自部分已汲收的地壳捕虏体。

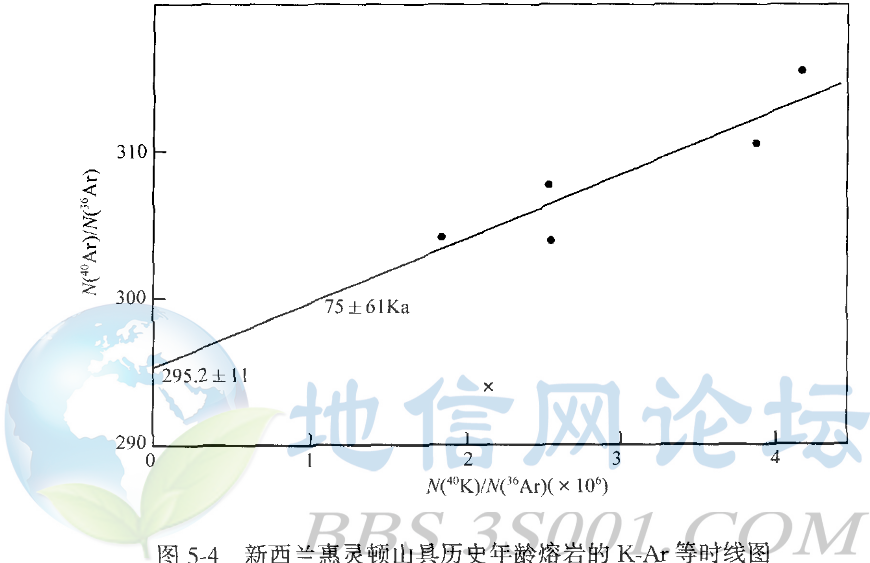


图 5-4 新西兰惠灵顿山具历史年龄熔岩的 K-Ar 等时线图

（据 Mc Dougall 等，1969）

最佳拟合年龄为 75 Ka

Lanphere 和 Dalrymple（1976）提出过剩氩与继承氩具明显差别。他们定义前者的氩通过过程而不是就地的^{40}K 衰变进入到岩石与矿物中，而后者的氩在成岩事件前由矿物颗粒内的^{40}K 衰变起源。后一定义事实上看起来是前者的一种特别情况，并且大多数作者将两个术语互用。

三、氩丢失

在主要放射性定年方法中，K-Ar 法因有气相子体产物是独有的特征。这就是说 K-Ar 系统对热和热液事件的反应不同于 Rb-Sr 这类的元素对。因为氩是不起反应的气体，它表现出有限分配进入到流体中。因此，K-Ar 系统可能比 Rb-Sr 更能抵抗热液变质作用。另一方面，当其从原始产生它的矿物中丢失时没有矿物相优先吸收氩。

在热事件中不同矿物氩丢失好的对比是科罗拉多前山（Front Ranges）中与 Eldora 岩株有关的接触变质作用（Hart，1964）。54 Ma 的石英二长岩岩株侵入到 1350 Ma 的角闪岩与片岩中。从侵入接触带当距离增加时，Hart 分析了黑云母、角闪石和钾长石（图 5-5），并发现尽管岩相上蚀变的程度有限，但 K-Ar 矿物年龄距该岩株在大距离内有启重

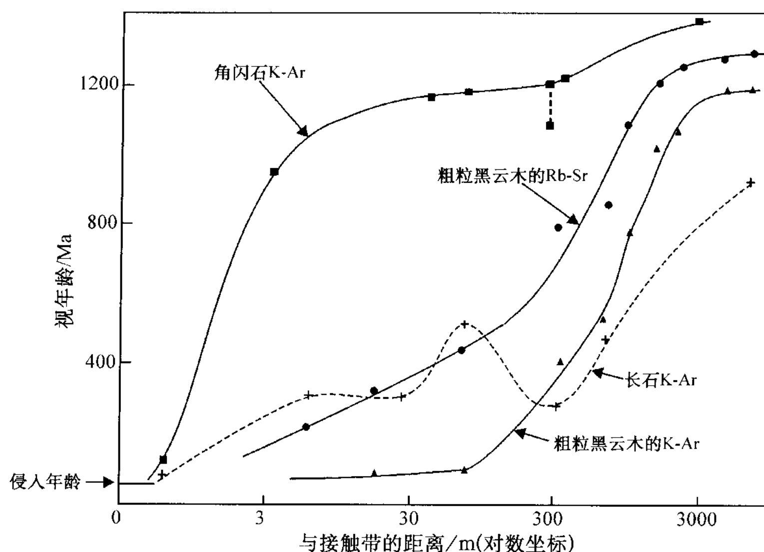


图 5-5　美国科罗拉多 Eldora 岩株从接触带向外矿物视年龄对距离图解
（据 Hart，1964）

动。角闪石显示出良好的 Ar 保存性，氩丢失限于最初的接触带大约 3 m 内。然而，粗粒的黑云母距接触带高达 300 m 仍严重重启动，而钾长石即使距接触带达 6 km 仍有大量的氩丢失。后者几乎不能说是在该岩株的热晕内，它可能反映了现在广泛接受的即使在环境温度下钾长石可通过扩散丢失氩的观点。黑云母的 Rb-Sr 系统仅比 K-Ar 稍更耐热扰动。

第二节　^{40}Ar-^{39}Ar 定年技术

一、原理

^{39}K 通过快中子照射在一（n，p；捕获中子，放出质子）反应中可被转变为 ^{39}Ar，从而 K-Ar 年龄可以作为氩同位素分析的一部分测定出 K：



$$^{39}_{19}K + n \rightarrow ^{39}_{18}Ar + p$$

该方法由 Wanke 和 Konig（1959）利用计数技术探测，由 ^{40}K 中子活化产生的 ^{39}Ar（$t_{1/2}=269y$）和 ^{41}Ar（$t_{1/2}=2$ 小时）首先得到应用的。然而，该方法并不允许作大气氩校正，因为 ^{36}Ar 不能得到适当测定。

^{39}Ar 相当长的半衰期意味着在质谱分析中可将它当作稳定同位素，它首先被 Merrihue 和 Turner（1966）应用于 ^{40}Ar-^{39}Ar 定年。

在照射过程中由 ^{39}K 产生的 ^{39}Ar 表示为

$$^{39}Ar = {}^{39}K\Delta t \int_{\min e}^{\max e} \Phi_e \sigma_e de \qquad (5-7)$$

式中：Δt 是照射时间；Φ_e 是能量为 e 的中子通量密度；σ_e 是 ^{39}K 对能量为 e 的中子捕获截面。产生的 ^{39}Ar 必须在全部中子能量范围内积分，实际上此计算非常困难。因此，一般

程序是利用一已知年龄的样品作为通量监测体。

采用 K-Ar 衰变方程（5－2）并且方程两边除以（5－7），得到

$$\frac{^{40}\mathrm{Ar}^*}{^{39}\mathrm{Ar}}=\left\{\frac{\lambda_{\mathrm{EC}}}{\lambda_{\mathrm{total}}}\cdot\frac{^{40}\mathrm{K}}{^{39}\mathrm{K}\Delta t\int\Phi_e\sigma_e\mathrm{d}e}\right\}(e^{\lambda_{\mathrm{total}}t}-1) \tag{5-8}$$

然而，大括号内的项对样品和标准是相同的。因此，习惯上将它作为一项，其倒数记为 J，可作为常数来对待（Mitchell，1968）。因此，对于标准：

$$J=\frac{e^{\lambda t}-1}{^{40}\mathrm{Ar}^*/^{39}\mathrm{Ar}} \tag{5-9}$$

这里 t 是已知的。对于未知年龄的样品重排方程（5－9）得到

$$t=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln\left[J\left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}^*}{^{39}\mathrm{Ar}}\right)+1\right] \tag{5-10}$$

对每一未知样品为了获得精确的 J 值，需要作几个标样，代表在反应堆中心内相对于未知样品的已知空间位置（Mitchell，1968）。因此，对每个样品其 J 值就可内插出来。

在^{39}K 的照射过程中，由中子反应从钙和其他钾同位素产生干扰 Ar 同位素（图 5-6）。Brereton（1970）和 Dalrymple 与 Lanphere（1971）对这些影响和程度及它们的校正作了详细研究。然而，实际上许多研究者简单地忽略了这些干扰。

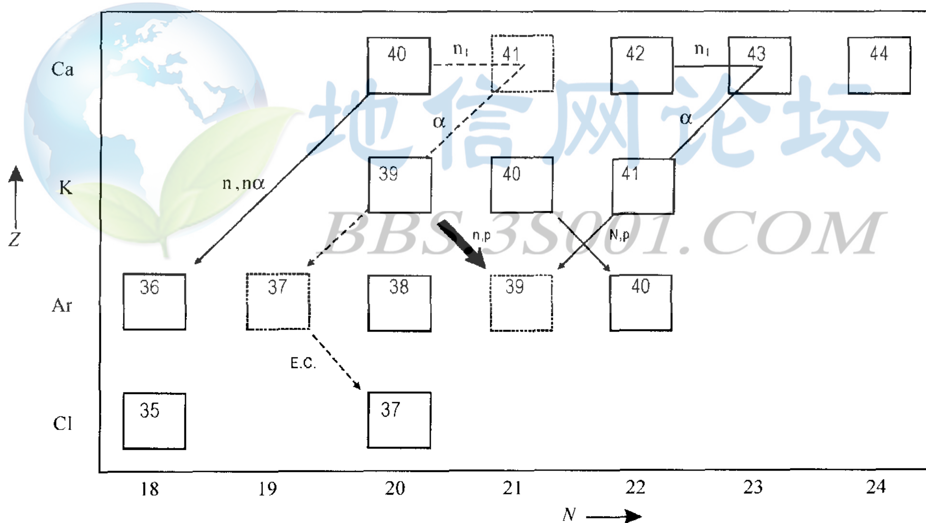


图 5-6 在^{40}Ar-^{39}Ar 活化过程中钾区的核素产生反应（粗箭头）与主要干扰反应（实线）

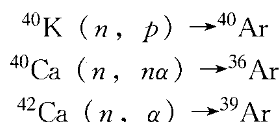
（据 Mitchell（1968）数据成图）

虚线反映到^{37}Ar 为干扰监测体

Mitchell（1968）提出对大于 1 Ma 的矿物不作干扰校正可得到能接受的结果，如果 K/Ca 比值大于 1。在这种情况下，简单的大气校正可认为是适当的：

$$\frac{^{40}\mathrm{Ar}^*}{^{39}\mathrm{Ar}}=\left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}}{^{39}\mathrm{Ar}}\right)_{\mathrm{meas}}-295.5\left(\frac{^{36}\mathrm{Ar}}{^{39}\mathrm{Ar}}\right)_{\mathrm{meas}} \tag{5-11}$$

Turner（1971a）证明，Ar 干扰通过改变适当的照射参数可将 Ar 的干扰保持在最小。必须考虑的主要干扰（图 5-6）是



$$^{40}K\ (n,\ p)\ \rightarrow {}^{40}Ar$$
$$^{40}Ca\ (n,\ n\alpha)\ \rightarrow {}^{36}Ar$$
$$^{42}Ca\ (n,\ \alpha)\ \rightarrow {}^{39}Ar$$

其他的干扰也出现，但因为不重要可忽略掉。

要获得理想的结果，Turner 提出：

1）根据年龄（图 5-7a）为使^{39}Ar的产生最大化将中子剂量最优化，而不产生明显的由^{40}K来的人造^{40}Ar。

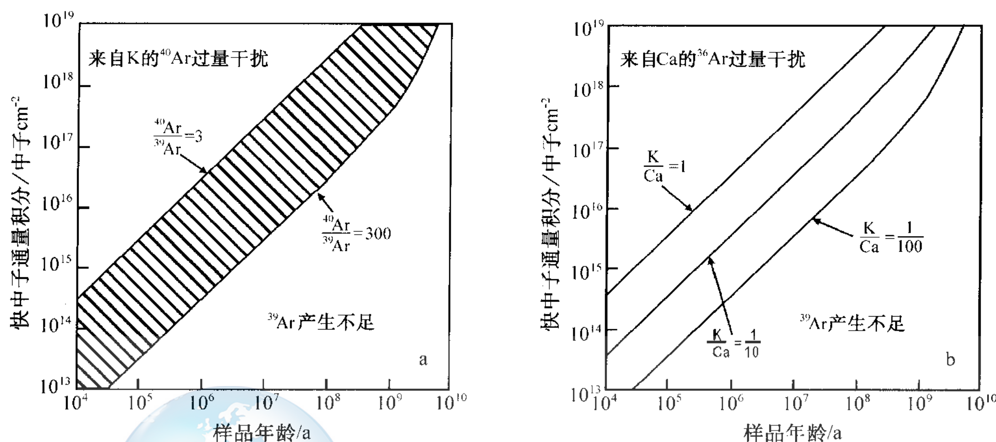


图 5-7　对 K 含量（a）和 K/Ca 比值（b）中子通量的最优化

（据 Turner，1971a）

a 斜线区与 b 粗线表示典型岩石中足够的^{39}Ar产生与最小^{40}Ar或^{36}Ar干扰间的可接受的折中区

2）为了获得必须达到质谱分析中所期望的计数统计的总^{40}Ar和^{39}Ar量，根据年龄和 K 含量对样品大小最优化。

3）样品中的 K/Ca 比值也要求最优的中子剂量以产生足够的^{39}Ar而没有明显的^{36}Ar干扰（图 5-7b）。然而，最优值部分与准则 1）所述相重叠。

理论上，遵循这些规则，非常年轻的岩石可以小于 1% 的干扰被活化。然而，这可能要求样品巨大。实际上，较好的另一选择可能是使用更多的照射但应用校正方法。完全校正公式（根据 Ar 同氩同位素比值）：

$$\frac{^{40}Ar^*}{^{39}Ar} = \left[\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar} - 295.5\cdot\frac{^{36}Ar}{^{39}Ar} + 295.5\cdot\frac{^{37}Ar}{^{39}Ar}\cdot\left(\frac{^{36}Ar}{^{37}Ar}\right)_{Ca} - \left(\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar}\right)_K\right] \Big/ \left[1 - \frac{^{37}Ar}{^{39}Ar}\cdot\left(\frac{^{39}Ar}{^{37}Ar}\right)_{Ca}\right] \tag{5-12}$$

这里$^{37}Ar/^{39}Ar$是未知的，必须校正从照射到分析时的^{37}Ar的衰变（$t_{1/2}=35$ 天）的测定的监测体干扰比值；$(^{36}Ar/^{37}Ar)_{Ca}$、$(^{39}Ar/^{39}Ar)_{Ca}$与$(^{40}Ar/^{37}Ar)_K$是下标元素的 Ar 同位素产生比。这些产生比是通过在有关的反应堆中分别照射纯 Ca 和 K 盐测定出的，并且反映出该反应堆中子通量的特征。由不同作者对不同反应堆测定的这些产生比的典型范围分别是 2.1～2.7、6.3～30 及 0.006～0.031（Dalrymple 等，1971）。

二、阶段加热

因为样品钾的特征由 40→39 技术被就地转化为氩的特征，有可能分阶段从该样品的

不同域中释放出氩并且从每一步恢复出全部年龄信息。Merrihue 和 Turner（1966）说明了在他们的原始陨石 Ar-Ar 定年研究中阶段加热技术的有效性。

阶段加热相对于常规全熔技术的巨大优越性在于逐步释气可鉴别出样品中的异常系统，理想地可从该样品正常行为部分的分析中将异常排除。该方法可应用到单矿物与全岩。最常用的是了解遭受了氩丢失的样品，也有助于解释含有继承氩的样品。

在部分扰动系统的情形下，样品中最易于扩散丢失氩的区域（如晶体边缘）应在相对低的温度下释气，而紧密束缚的氩（最抗扰动）应在较高的温度下释气。为了了解扰动样品的历史，阶段加热分析的结果一般可以两种方式中给出：K-Ar 等时线图，类似于常规 K-Ar 法中分析一套样品；或者是年龄谱图。

Bjurbole 陨石的阶段加热结果（Merrihue 等，1966）作图于图 5-8 的等时线图上。直线排列表明此陨石为简单的单阶段封闭系统历史。初始$^{40}Ar/^{36}Ar$ 可能仅部分有意义，因为它是初始氩与大气污染的混合物。

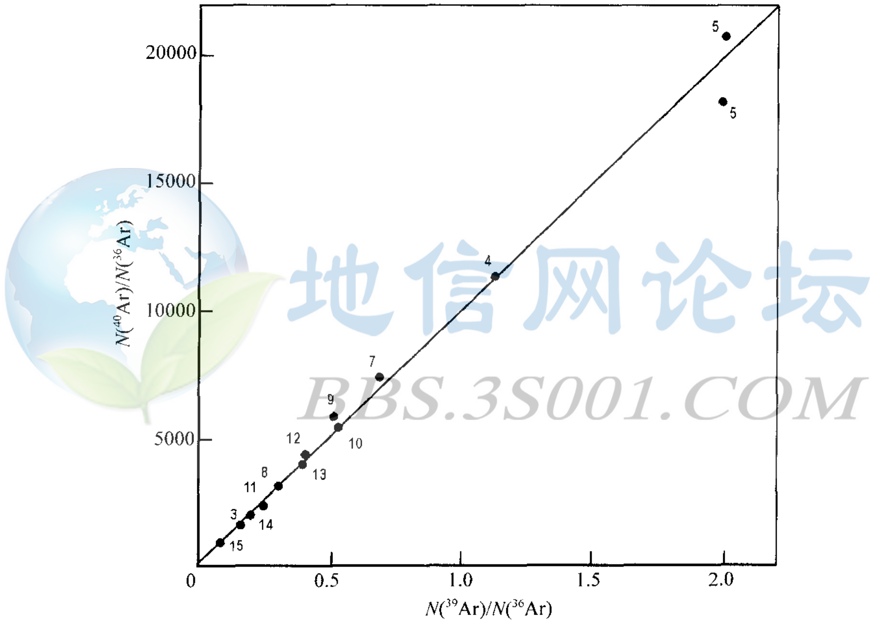


图 5-8 以 Ar-Ar 等时线图表示的 Bjurbole 陨石的阶段加热数据

（据 Merrihue 和 Turner，1966）

图中数据点表示每一释气阶段的温度（×100℃）

在怀疑有继承氩的地方等时线图是有用的，但年龄谱图更有助于评估氩丢失。要构筑年龄谱图，连续较高温度下每次气体释放的大小通过测定所产生的^{39}Ar 离子束的强度来测量。每次气体释放然后可做成棒状图，其长度代表它在从样品中释放的总^{39}Ar 中所占的分数，其 y 轴上的值是由方程（5－12）校正的$^{40}Ar/^{39}Ar$ 比值。后者与年龄成比例，有时作在对数坐标图上，有时表示为线性。从年龄谱图可靠年龄的确定取决于“坪”年龄的鉴别。坪年龄的严格判据是鉴别一系列相邻阶段一起构成总释氩的 50％以上，每一阶段的年龄在平均值的 2 倍标准偏差内（Dalrymple 等，1974；Lee 等，1991）。然而，在许多情

况下坪年龄一直依据更弱的标准来鉴别。

图 5-9 显示了玻璃陨石中 K-Ar 系统的理想性质。没有遭受到蚀变的年轻玻璃陨石得到理想坪。然而，^{40}Ar-^{39}Ar 法最适用的对象是对具后期氩丢失的复杂地质历史的样品。

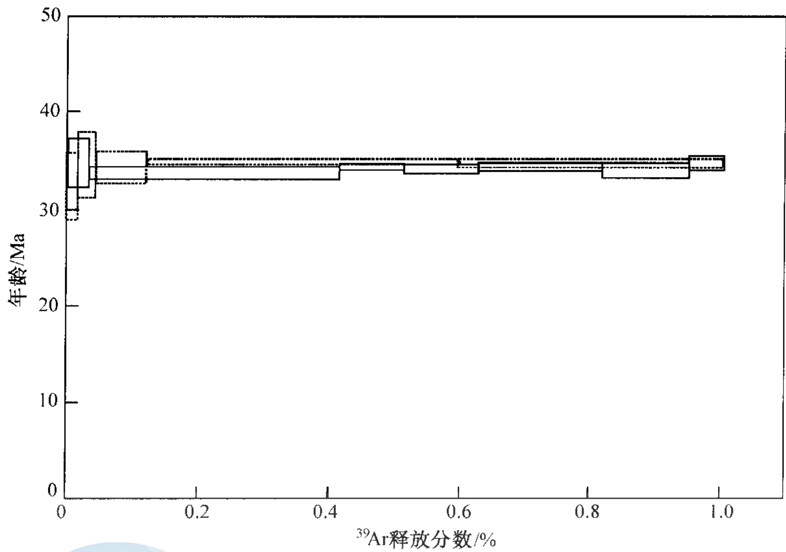


图 5-9　美国得克萨斯两个玻璃陨石的$^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄谱图

（据 York，1984）

三、氩丢失事件

为了评估^{40}Ar-^{39}Ar 对扰动系统测年的适用性，Turner 等（1966）将此法应用到球粒陨石。其中许多得到低于 4.5 Ga 的常规 K-Ar 年龄，U-He 年龄集中于 500 Ma 左右（Anders，1964）。由 Bruderheim 和 Colby 陨石的全岩样品的阶段加热结果得到复合坪（图 5-10），这是由于在 500 Ma 左右氩丢失的结果（Turner 等，1966；Turner，1968）。

一离散氩丢失事件的地球样品的实例是美国科罗拉多前山 Eldora 岩株^{40}Ar-^{39}Ar 分析

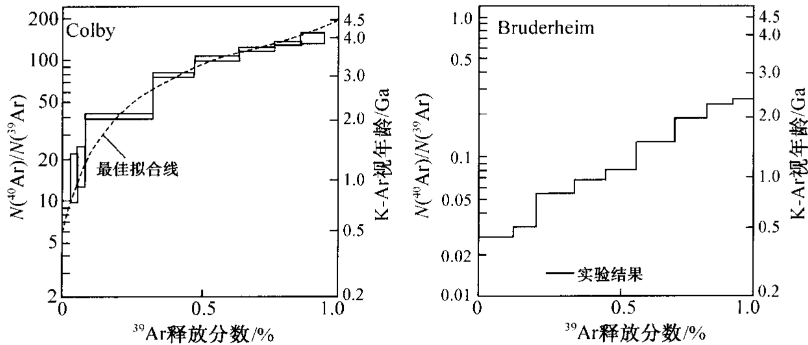


图 5-10　Colby 和 Bruderheim 陨石的^{40}Ar-^{39}Ar 释放型式

（据 Turner，1968）

显示了形成后扰动证据，左图 Colby 大约 50%的 Ar 丢失，但仍得到形成年龄；右图 Bruderheim 陨石大约 80%的 Ar 丢失，仅得到扰动事件的年龄

（Berger，1975），其常规 K-Ar 数据前面已描述过。图 5-11 显示了该岩株附近角闪石、黑云母和长石的年龄谱图。

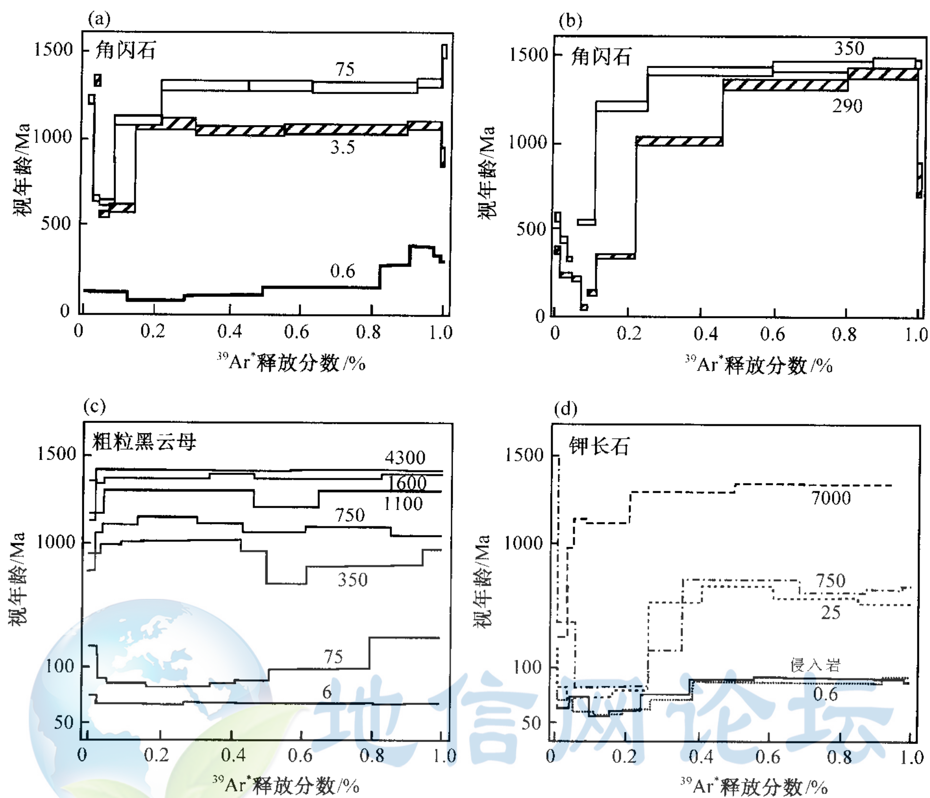


图 5-11　离 Eldora 岩株不同距离的矿物相 Ar-Ar 年龄谱图

（据 Berger，1975）

图中数字为以米表示的距离，(a)、(b) 角闪石；(c) 黑云母；(d) 钾长石

所研究的三个矿物中，角闪石（图 5-11（a）和（b））表现出最类似于前述陨石的热扩散丢失型式。最远的样品（未表示出）得到大 1400 Ma 的最优坪年龄。在大约 350 m、290 m、75 m 和 10 m 处的样品显示了从颗粒边缘的严重 Ar 丢失，但在最高温部分接近“真实”年龄。然而，Berger 认为这种型式可能反映了向黑云母的蚀变，而不是角闪石的 Ar 扩散丢失。这种解释得到了合成角闪石-黑云母混合物测年实验的支持（Rex 等，1993）。另一个现象是离接触带 3.5m 的样品显示出高质量的中间“假”坪。最后，离接触带 0.6m 的样品显示出鞍形型式，其低年龄部分接近变质作用年龄。

粗粒黑云母（图 5-11（c））其行为稍不同。它在离岩株无限远处的最大年龄（1250 Ma）低于角闪石的年龄。在中等距离处的年龄谱不规则，但表现出随着靠近岩株“坪”年龄一般降低。因此，看起来黑云母能部分但不均一脱气，可能是因为平行于解理的扩散增强。最后，钾长石像常规 K-Ar 分析中所了解的那样，遭受了不规则和灾难性的 Ar 丢失（图 5-11（d））。

Berger 得出的结论是角闪石能产生高质量然而是无意义的坪年龄。在缺少独立确定的

证据下，仅依靠角闪石年龄来解释地质年龄是危险的。部分重启动的黑云母总可由其不规则的释气型式识别出来，使得黑云母成为年龄解释的可靠基础。远离岩株的黑云母和角闪石样品中的确切意义还不明晰，因为该围岩是具有悠久热历史的副片麻岩。随后的研究确实发现在角闪石中产生了许多无意义坪年龄，但在黑云母中更少见。

四、^{39}Ar 反冲

发现^{40}Ar-^{39}Ar 测年技术对于测定月球物质小的全岩样品年龄特别有用，尤其是对细粒的月海玄武岩。图 5-12 中的虚线表示了典型的释气型式（Turner 和 Cadogan，1974），是因为从低 Ar 保持力的富 K 位置有 8％的放射成因 Ar 丢失。然而，其他样品或者表现出在高温部分视年龄的显著降低或者是特别在细粒岩石中在大部分释气阶段视年龄的逐渐降低。后一现象导致研究者怀疑样品内，在照射过程中可能有 Ar 重新分配。

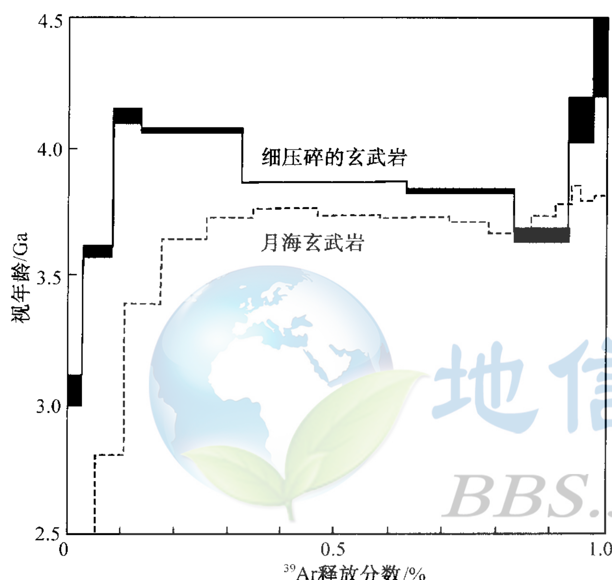


图 5-12　由于^{39}Ar 反冲细研磨对^{40}Ar-^{39}Ar 年龄谱的影响（据 Turner 和 Cadogan，1974）

虚线为所分析的月海玄武岩碎片；实线为在细研磨后活化的类似样品

Mitchell（在 Turner 和 Cadogan，1974 的文章中）提出，在从^{39}K 的（n，p）反应中，^{39}Ar 的反冲可引起该核素的小范围重新分布。Turner 和 Cadogan 计算出该效应从含钾矿物表面到平均 0.08 μm 的深度可亏损氩（图 5-13）。为了证明该过程对细粒物质的实际影响，他们将一个中粒铁质玄武岩在照射前研磨到 1～10 μm。设想含钾晶格的大约 10％在颗粒边界的 0.1 μm 内，因此^{39}Ar 能反冲出晶格。预期释放出的^{39}Ar 将进入到向斜长石、辉石和钛铁矿这类的低钾矿物中，导致低温释气老的视年龄与高温释气年轻的视年龄。

该实验的结果（图 5-12）显示，异常老年龄出现于低温，在中等温度数据接近真实坪年龄。Turner 和 Cadogan 认为，由反冲释放的氩必定从样品中一起丢失，而不是由低钾相吸收。这可能是由于在粉末样品中相邻颗粒比细粒岩石样品紧密接触程度较小所致。在最高温部分不平常的高年龄（图 5-12）暂时将其归结为不正确的 Ca 校正。

发现^{39}Ar 的反冲问题在试图将^{40}Ar-^{39}Ar 测年应用到自生沉积矿物海绿石中其问题更加严重(如 Foland 等,1984)。这可能是由于构成球状颗粒的海绿石结晶体非常小的缘故。然而，Smith 等(1993)证明,这个问题可以通过将海绿石颗粒在照射前压紧装于小的玻璃安瓿中加以克服。为了校正从颗粒剩余部分中的 Ar 丢失,反冲产物便可收集起来用于分析。

五、热年代学

陨石的热历史最好依据短期热事件来加以解释，如它们原始冷却和任何随后的撞击。然而，Turner（1969）认识到，在不同环境下，从单一事件缓慢冷却能得到非常类似幕式

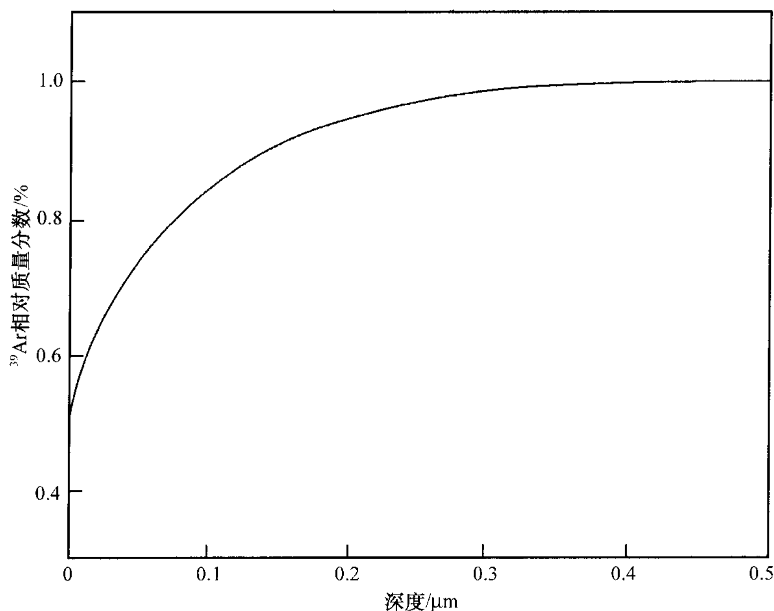


图 5-13　在同一中子通量轰击下含钾矿物表面由于反冲计算出的^{39}Ar浓度的下降图解

（据 Turner 和 Cadogan，1974）

热事件产生的那种年龄谱。此概念由来自委内瑞拉 La Encrucijada 深成岩中一黑云母的年龄谱所示（图 5-14）。然而，这种方法很少用于地球岩石，因这种型式的低温部分（测定精确的冷却速率至关重要）在地质时间内环境温度下，由少量的氩扩散丢失被破坏。

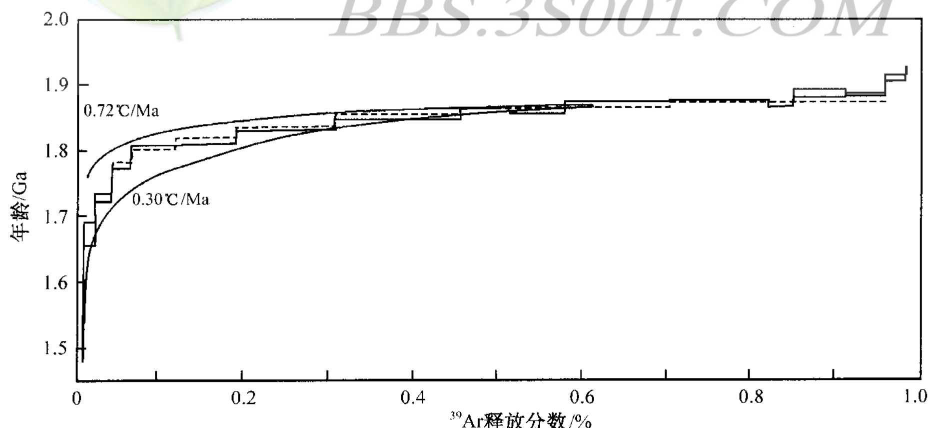


图 5-14　与根据黑云母中 Ar 扩散模拟预测的冷却曲线相比较的

委内瑞拉 La Encrucijada 黑云母的$^{40}Ar/^{39}Ar$年龄谱

（据 York，1984）

定量化地壳岩石冷却速率更有用的方法是封闭温度，其理论依据矿物的氩丢失可以由热扩散系数加以描述（Dodson，1973）：

$$D = D_0 e^{-E/RT} \qquad (5-13)$$

这里 D_0 是矿物的热扩散率、E 是氩扩散的活化能、R 是气体常数、T 是绝对温度。指数造成 D 为温度间非常强的函数关系。因此，小的温度下降能引起迅速的氩扩散丢失态到非常缓慢的氩扩散丢失态的过渡。这种相当尖锐的过程构成封闭过程。Dodson 将封闭温度 T_B 定义如下：

$$T_B = \frac{E}{R\ln(A\tau D_0/a^2)} \tag{5-14}$$

式中：A 为考虑含氩矿物晶体形状的几何参数（对球形、圆柱形、片状分别为 55、27、9）；a 为从内部到颗粒表面平均扩散路径的长度；τ 为冷却时间常数。后者定义为

$$\tau = RT_B^2/E(-C)_B \tag{5-15}$$

式中（$-C)_B$ 在封闭温度 T_B 处的冷却速率。因此，将方程（5－15）代入（5－14）得到

$$T_BR = E/\ln\left[A \cdot \frac{RT_B^2}{E(-C)_B} \cdot \frac{D_0}{a^2}\right] \tag{5-16}$$

Buchan 等（1977）提出了从 Ar-Ar 谱图计算封闭温度的方法，并由 Berger 和 York（1981a）作了改进。来自缓慢冷却地体中的矿物必须有坪年龄。在此坪中对每一加热阶段，在一定时间内释放的放射成因 ^{40}Ar 的体积被用来计算 D/a^2。对于黑云母这类的片状矿物有如下一般形式的扩散方程（如 Harrison 等，1981）：

$$\frac{D}{a^2} = \frac{(qf)^2}{t} \tag{5-17}$$

式中：f 为氩丢失分数；t 为加热时间；q 为几何因子。

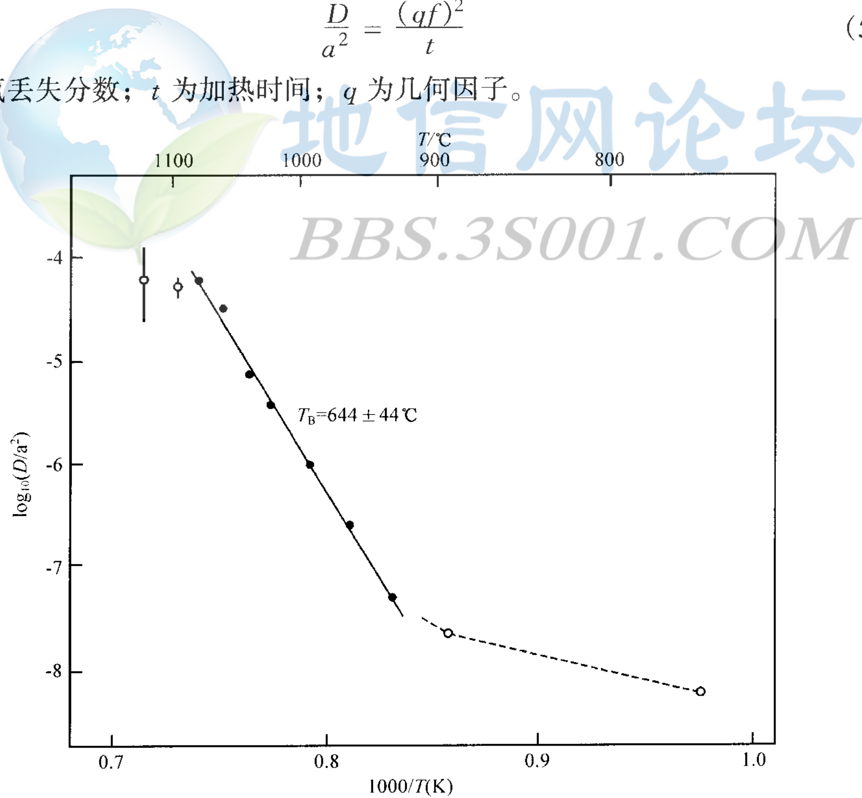


图 5-15 加拿大安大略 Haliburtin 高地格林威尔闪长岩中角闪石的 Arrhenius 图解

（据 Berger 和 York，1981a）

封闭温度由 7 个实心点排列确定，误差为 1σ

在对数坐标对每一步温度的倒数图上将结果投点，形成一条 Arrhenius 线（如图 5-15）。如果 Ar 扩散丢失服从预期的 Arrhenius 定律，那么坪年龄中每一步应构成一条直线，其斜率为活化能 E，其 y 轴截距就是频率因子 D_0/a^2。这些值使得方程（5－16）能解出来，如果在封闭温度（T_B）处的冷却速率（$-C)_B$ 能估计出。幸运的是，温度解对冷却速率只有弱的依赖性，也就是说该值一个数量级上的变化只引起计算出的封闭温度 10% 的变化。因为 T_B 出现在方程（5－16）的两边，必须用迭代法解，但它迅速收敛。该方法的有效性是矿物的封闭温度直接依据所测测年矿物计算，而不是依赖于文献中不同类型矿物一般化的封闭温度。

Berger 和 York（1981）将"热年代学"方法应用于加拿大南安大略格林威尔省造山后的冷却研究。格林威尔带中深成岩的年龄变化于 1.0～2.7 Ga 之间，但大多数 K-Ar 年龄低于 1 Ga，并被归结为碰撞造山作用后的抬升与冷却（Harper，1967）。Berger 和 York 研究了来自 Haliburton 高地的闪长岩与辉长岩体，对该区都测定了详细的冷却曲线并解释这些岩石的古地磁数据。

Haliburton 闪长岩的典型 ^{40}Ar-^{39}Ar 的型式是如图 5-16 所示的合理坪。这些样品投点于图 5-15 与图 5-17 的 Arrhenius 图上。在图 5-15 中，角闪石表现为相当简单的排列，尽管低温和高温点必须从回归线上排除。钾长石表现出一致的低温行为，但高温数据不规则，可能是由于在 900℃ 以上晶格破坏所致。最不寻常的是由黑云母所表现出的，在许多情况下产生构成近平行排列的两个热脉冲。然而，从两段计算出的封闭温度通常在误差范围内。Berger 和 York 推测在正常行为中的破裂是由于结构破坏所致。

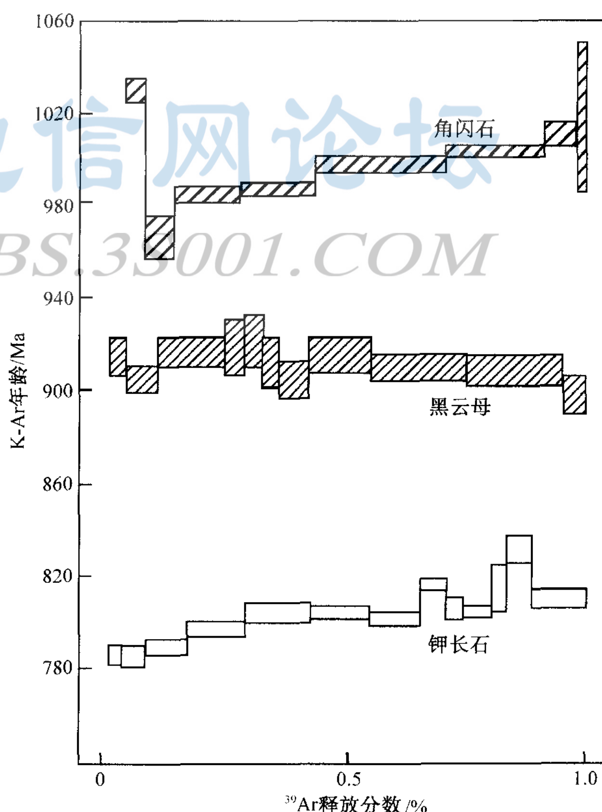


图 5-16　用于确定图 5-15 和图 5-17 中的封闭温度角闪石、黑云母、钾长石分析的 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄谱（据 Berger 和 York，1981a，有修改）

所有分析矿物的结果表示于封闭温度对年龄的图上（图 5-18）。无误差棒的点没有达到可靠性判据（要求坪年龄与 Arrhenius 相关线两者都有四个或五个统计学上良好拟合的点）。数据说明，从在 980 Ma 时，角闪石大约 700℃ 的封闭温度到 900 Ma 时黑云母大约 380℃ 的封闭温度的相当快速冷却（大约 5℃/Ma）的清晰描述。其后，数据主要来自斜长石，表现出相当大的离散。Berger 和 York 的原始解释（图 5-18 中的实线）称为后来 300 Ma 期间非常缓慢的冷却（低于 1℃/Ma）。然而，在对来自格林威尔 Hastings 盆地中的辉长岩（Haliburton 高地大约以

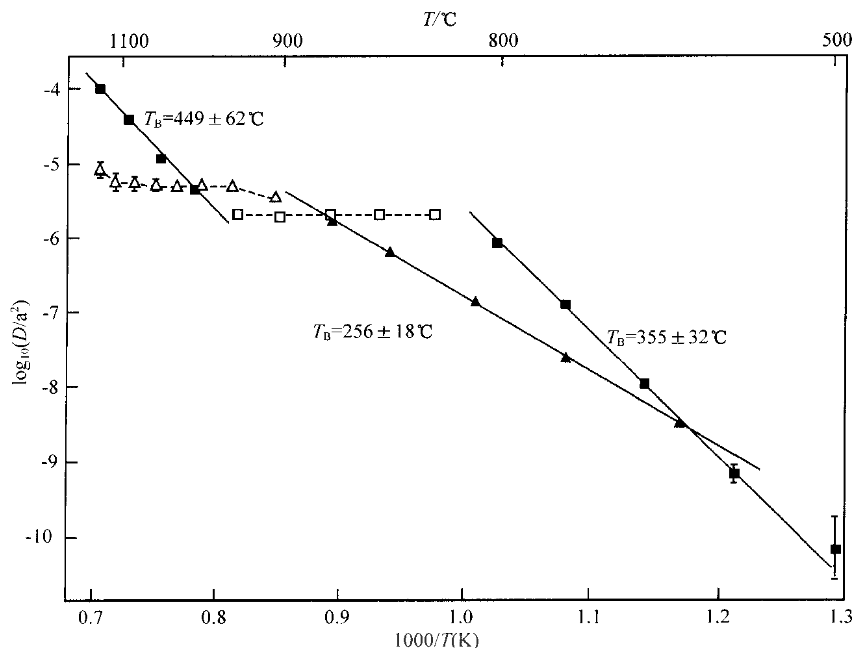


图 5-17　图 5-16 中测定的格林威尔钾长石（空心与实心三角形）和黑云母（空心与实心正方形）的 Arrhenius 图

（据 Berger 和 York，1981a）

封闭温度计算仅依据实心点；误差为 1σ

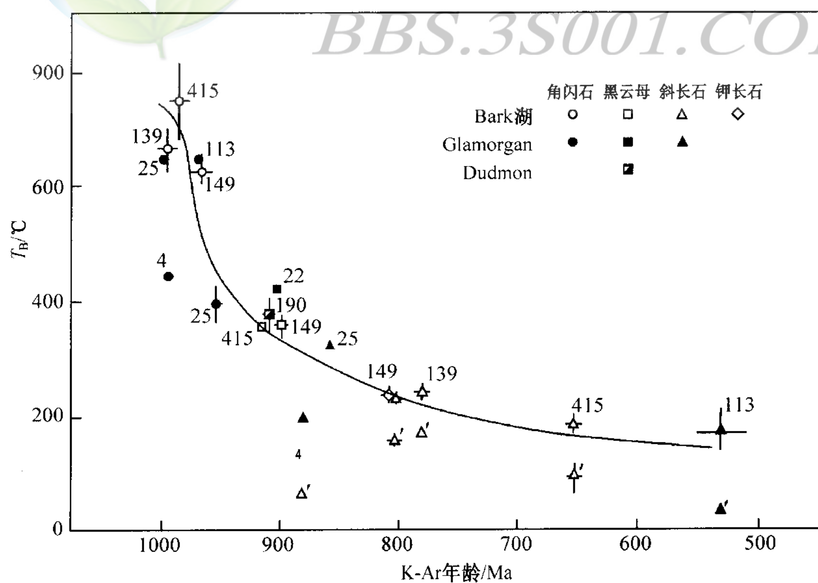


图 5-18　由^{40}Ar-^{39}Ar 数据计算的封闭温度对坪年龄图解

（据 Berger 和 York，1981a）

表示了格林威尔造山运动后地壳冷却的模式；实心和空心符号表示来自不同深成岩的矿物

东 80 km）的研究中，Berger 和 York（1981b）认识到，900 Ma 后明显缓慢的冷却曲线可能真实代表更近的热事件。

斜长石数据的后一种解释得到了 Hanes 等(1988)根据 Hastings 盆地 Elzevir 和 Skootamata 深成岩^{40}Ar-^{39}Ar 测年的支持。Hanes 等分析了表现在 400～600 Ma 之间具当普通坪年龄范围的三个斜长石。^{37}Ar/^{39}Ar 与释放的^{39}Ar 分数的变化用作这些矿物内不同域的 Ca/K 比值指标。这些型式的中部相当明显的峰指示所分析的斜长石是多相系统。它们显示了具不同年龄的两个不同类型的蚀变。Hanes 等提出分散的粗粒绿帘石和白云母蚀变可能形成于深成侵入作用不久后的高温阶段，而细粒绢云母蚀变可能代表着小于 400 Ma 的事件。

黑云母中结构破坏的证据指出了 Berger 和 York 热年代学方法中的可能缺陷。因为黑云母是含水矿物，在真空加热中的 Ar 扩散丢失可能并不完全类似于（可能的）热液条件下自然界的 Ar 丢失。这个问题得到了 Gaber 等（1988）的证实，他们说明了对黑云母和角闪石在热液和真空加热实验间氩扩散系数具很大的差别。

真空加热中这些含水矿物结构破坏的易感性对应用阶段加热分析测定它们的封闭温度已大受怀疑。取而代之的是，对封闭温度又返回来使用“文献”值。然而，文献值也必须慎重使用，因为 Harrison 等（1985）的实验研究表明，黑云母的封闭温度依赖于成分。对于 56％的羟铁云母，该研究指出对 100℃/Ma 和 10℃/Ma 的冷却速率，封闭温度分别为 350℃和 310℃。更富铁的组分显示出更大的扩散系数，导致更低的封闭温度。

六、钾长石热年代学

与含水矿物热年代学方法的失败相反，日益增加的注意力集中在无水矿物钾长石上。因为条纹出溶不可预测的效应，钾长石具非常可变的封闭温度，必须由阶段加热法测定单个定年样品。Heizler 等（1988）在测定缅因州西南 Ponds 深成岩中 Chain 的冷却曲线中说明了该方法。对三个长石单矿物他们获得了非常不同的封闭温度，建立了从 330℃到 180℃后阿巴拉契亚冷却线（图 5-19 中的实线）。然而，其他研究者（如 Foland，1974）提出钾长石中的扩散是由不同大小的微结构域控制，而不是全颗粒范围。这就涉及到对阶段加热数据的不同处理方法。采用微域模式，Lovera 等（1989）通过将每一 Ar-Ar 分析分解为一系列具不同年龄和封闭温度的次一级坪，重新解释了 Heizler 等的数据。他们将这些次级坪归结为长石颗粒内的扩散域，在大小上变化两个数量级。该模式通过将测定的阶段加热数据与依据不同大小域分布的模式谱对比得到了证明。不同大小域模式证明比均一模式拟合实验数据要好得多，因此证实了它的实用性。该方法的结果是每一分析得到了分离的但又是重叠的冷却曲线段（图 5-19 中的空心符号），而不是冷

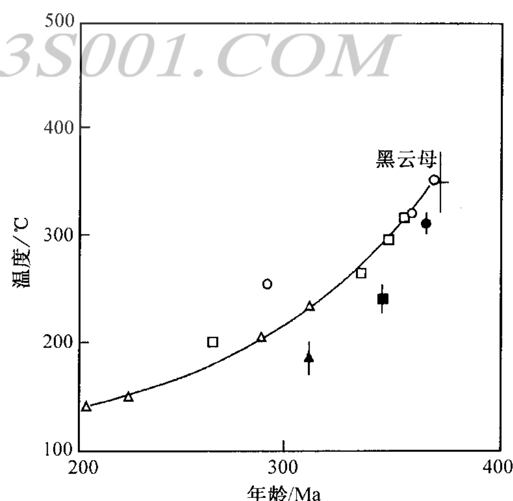


图 5-19　计算的美国缅因州西北 Ponds 深成岩 Chain 冷却模式的钾长石计算的封闭温度对坪年龄的图解

（据 Harrison，1990）

实心符号表示 Heizler 等单一坪分析；空心符号 Lovera 等的次级坪分析

却曲线上的单一点。由 Lovera 等（1991）对单个长石晶体的进一步实验证明，不同大小域是碱性长石的固有特征。因此，它们不能通过手挑矿物分析将它们分开。

钾长石非常可变的域解释了它们在 K-Ar 研究中如此差的氩保持能力以致不能作为测年工具。最小的域在环境温度下确实遭受氩丢失，但大的域（阶段加热分析中取样）能与黑云母一样具高的封闭温度。因此，钾长石分析在将来低温热年代学研究中具很大潜力。

第三节　激光探针定年

对 K-Ar 测年激光探针的应用日益成为一重要方法，但令人惊奇的是，该方法发展缓慢。Megrue（1967）开创了激光熔样的稀有气体分析，但直到六年后才用到地质年代学(Mergrue，1973)。该研究是为了定年混杂月球角砾岩中的小碎屑而使用激光探针。活化后，直径 100 μm 的点用来自红宝石激光器的单脉冲照射。每一脉冲熔出 30 μm 深的坑，相当于大约 1 μg 的岩石，代表着所暴露表面的最小全熔分析。获得从附近几个点聚集的气体并在送入质谱分析前作冷阱分离。10 个不同碎屑的分析在 K-Ar 等时线图上揭示出年龄大约为 3.7 Ga 和 2.9 Ga 两个数据。

York 等（1981）通过证明散焦的连续波激光能用于类似于常规 ^{40}Ar-^{39}Ar 测年中的阶段加热分析而开发出激光显微探针法。该方法通过对来自安大略靠近 Timmins 的 Kidd 溪的板岩的全岩样品加以说明。激光束聚焦到产生直径为 0.6 mm 的点，使用 1 瓦的功率在几分钟后引起从表面的连续氩释放。激光阶段加热分析产生的结果与对相同样品的常规阶段加热的一致，代表了板岩中 K-Ar 系统开放的热事件的年龄。

York 等（1981）使用的 MS-10 质谱计的低灵敏度限制了该方法的应用。但随后的发展中，特定目的建造的连续激光系统与高灵敏度质谱计相联接。Layer 等（1987）通过分析角闪石标样 Hb3GR 测试了该系统。已知以前的阶段加热分析（Turner，1971a）能产生坪年龄（图 5-20a）。活化后，直径达 0.5 mm 以上的单一颗粒在激光束内随着增加功率加热 30 秒。每一加热段后，获得氩然后分析。产生很好的坪（如图 5-20b），并且总释气年龄落在常规阶段加热结果的误差内。

为了对缓慢冷却的地质系统证明激光阶段加热法，Layer 等分析了来自安大略西北 Trout 湖岩基中的黑云母。小的（0.25 mm）黑云母颗粒得到的结果与对 13 mg 黑云母的常规阶段加热分析是一致的。然而，来自相同手标本大的（1 mm）黑云母激光阶段加热得到明显老的年龄（图 5-21）。该颗粒的总释氩年龄（2654 ± 5 Ma）更接近该岩基 2699 ± 2 Ma 的 U-Pb 侵入年龄。这表明较大的黑云母在变质冷却过程中可能封闭更早。

Wright 等（1991）通过使用激光阶段加热法对 Trout 湖岩基中不同大小单粒黑云母颗粒的定年拓展了此研究。仅分析具类似薄柱状的规则形状的颗粒。在颗粒半径测量和反应堆中活化后，每个标本作激光阶段加热分析，在分析过程中全颗粒通过增加强度处于激光束中。对于显示正常坪年龄的样品，它们的总释气年龄对颗粒大小作图（图 5-22）。结果显示在颗粒大小（柱状半径）与总释气年龄间存在正相关关系，这是由于在岩基的初始冷却历史中氩的扩散丢失造成的。Wright 等推测分布于主趋势右边数据点的散布可能代表着大颗粒，或者在样品破碎过程中的损坏，或者是由更小的次级域构成的天然聚集体。

图 5-22 中的正相关由较小颗粒的较大表面积/体积比，产生比较大颗粒具较低的有效

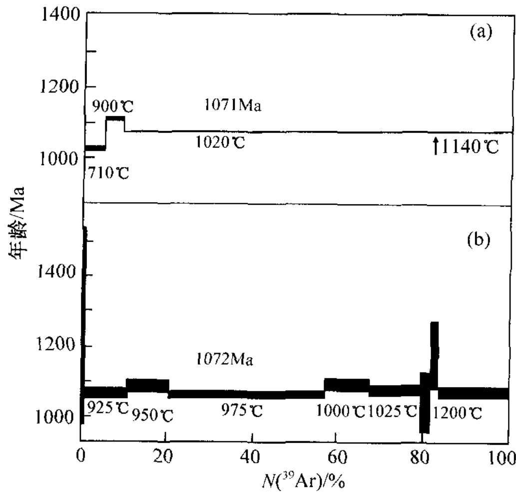


图 5-20　Hb3GR 标样的阶段加热结果
（据 Layer 等，1987）
（a）常规法；（b）激光单颗粒

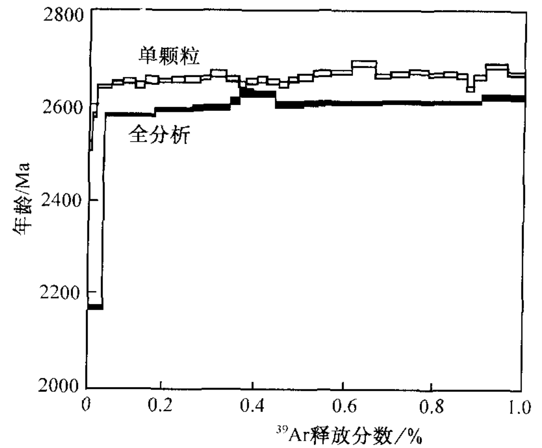


图 5-21　加拿大安大略 Trout 湖岩基黑云母的激光单颗粒与常规阶段加热结果
（据 Layer 等，1987）

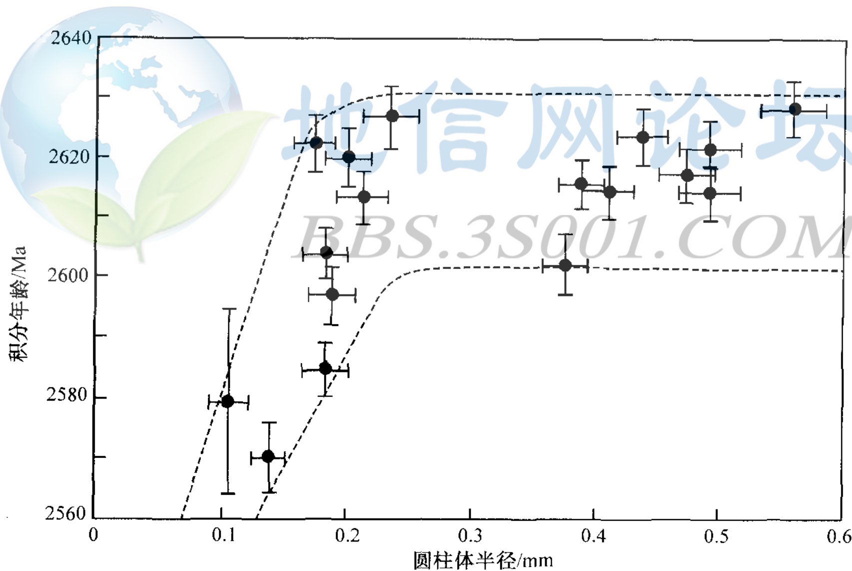


图 5-22　加拿大安大略 Trout 湖岩基单颗粒黑云母累积释气年龄对颗粒大小图解
（据 Wright 等，1991）

封闭温度来加以解释。黑云母中 Ar 扩散的地质测定（如 Onstott 等，1989）可用来计算封闭温度的颗粒大小依赖性（0.1 mm＝275℃，0.23 mm＝295℃）。因此，图 5-22 中的排列就成了温度对时间的岩基冷却曲线解释。这便计算得到在 295～275℃ 之间大约为 0.33℃/Ma 的冷却速率。该深成岩的高温冷却速率在较老的黑云母年龄和 2700 Ma 的锆石 U-Pb 年龄（封闭温度估计为 750℃左右）间可计算出来。这段冷却曲线较陡，大约为 5℃/Ma。

Lee 等（1990）对初始冷却很长时间后遭受过热扰动的黑云母和角闪石颗粒检验了激光阶段加热法。样品由与古元古代岩墙相邻受到烘烤的太古宙片麻岩组成，两种矿物都用三种方法分析：常规阶段加热、单颗粒激光阶段加热及激光单点定年。三个方法的黑云母年龄紧靠 2050 Ma 左右，被解释为岩墙侵入的时间。另一方面，对于角闪岩三种方法产生非常不同的结果。多颗粒众数的常规阶段加热和激光单点定年得到非常可变的年龄（图 5-23），而激光阶段加热得到好的坪，视年龄为 2430 Ma。然而，它并不对应已知的地质事件。

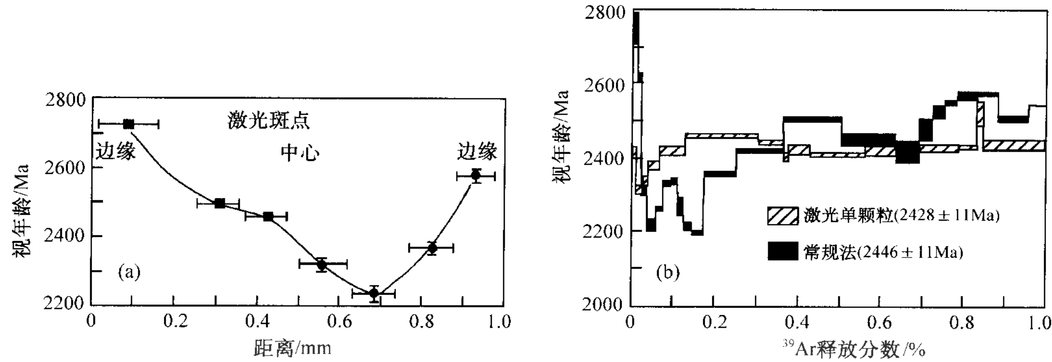


图 5-23　受扰动的角闪石样品单点与阶段加热年龄的对比

（据 Lee 等，1990；1991）

（a）穿过颗粒的激光单点年龄剖面；（b）激光与常规阶段加热剖面

Lee 等（1991）推测该坪可能是由释气前矿物中来自不同域的氩混合的结果。对角闪石标准 Mmhb-1 的加热实验表明，氩主要以三个主要脉冲释放出来（图 5-24）。其中第一个在 930℃，与矿物颗粒边缘结构破坏的开始相关。然而，主要相的破坏出现于 1050℃，形成强烈的平行解理的组构并伴随着晶体中榍石薄层破坏。最后，在 1130℃，颗粒熔融。

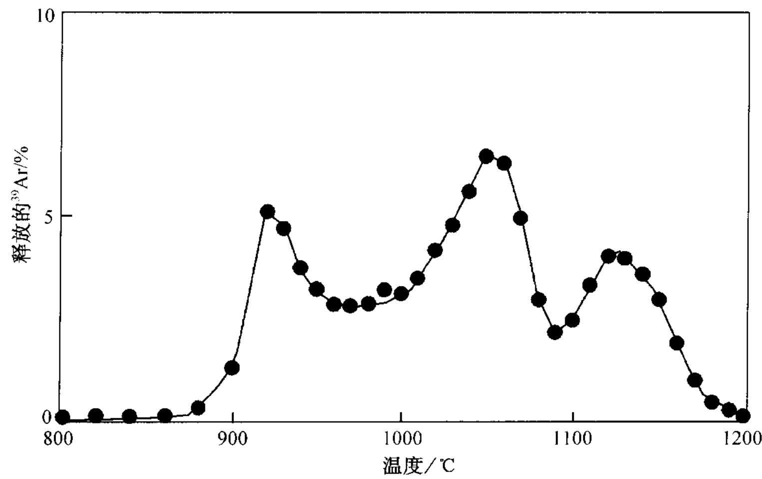


图 5-24　角闪石标样 Mmhb-1 加热中所观察到的 Ar 释气型式

（据 Lee 等，1991）

图 5-23 中激光阶段加热坪由 960～1250℃间所释放的氩形成，表明它可能来自结构破坏过程中颗粒内的氩均一化。因此，尽管激光阶段加热是一种非常有效的方法，但有必要通过第二种方法（如激光点定年）从受扰动过的系统中检查数据。



第六章 Re-Os 系统

铼是一种具两个同位素（^{185}Re 与 ^{187}Re）的难熔金属。^{187}Re 占总铼 的 62%，经过 β 衰变成为 ^{187}Os（具 7 个天然同位素的铂族元素）。像 Pb 一样，锇也是亲硫-亲铜元素。但与 U-Pb 系统不同的是，Re 与 Os 在地幔与地壳系统间表现出显著的分馏。铼是中等不相容元素，相当易于从地幔分配进入到岩浆液相中，而锇是高度相容元素强烈趋向于保持在地幔中。这些独特的地球化学性质表明了 Re-Os 法在矿床形成、岩浆成因和地幔演化的地质年代学与地球化学研究中具广泛的应用前景。

第一节 分 析 方 法

尽管作为地质工具具有大的潜力，至今分析困难限制了锇同位素方法的应用。主要困难是 Os 的高离子化势（大约 9eV）阻碍其在常规热离子质谱计的温度下形成正离子。因此必须寻求另一种激发方法。

Hirt 等(1963)用气相 OsO_4 分析了锇同位素,但精度低(对于 200ng 的纯放射成因锇为 10%)。这可能是在该分子的热离子化过程中 OsO_4 的分解所致。结果,此方法在过去 25 年就没有再用。取而代之的是,随后的工作集中在使用更高能量的离子源增加原子态锇的离子化产率。这些方法中最成功之一是二次离子质谱(SIMS)。该方法中,一束轻的负离子(如 O^-)用来轰击纯化的固体锇金属浓缩体从而产生双聚焦质谱计中分析的正 Os 离子束。

由于涉及到专门化设备，很少几个实验室能完成这项工作。然而，锇同位素研究项目在 1980 年代早期由 Luck、Allegre 与其同事开展。Luck 等（1980）建立了化学提取方法，该法中样品在溶解后氧化，让挥发性的四氧化锇蒸馏。得到的浓缩物在阴离子交换柱上进一步纯化。铼在反提取进入有铵的溶液前用有机溶剂从蒸馏的酸性残余中提取出来并由阴离子交换纯化。

由 Fehn 等（1986）应用到 Os 同位素分析的另一种轰击方法是加速器质谱。该方法中，纯化的锇在“铯离子溅射源”中用正铯离子轰击产生负的锇离子。而这是一种低效过程，只有非常高的轰击能才能确保合理的 Os^- 离子发射。在纵列加速器中通过电荷交换，负离子被转换成正常的正离子。随后磁分析器和倍增器就是正常的设备部件。

另一种激发方法是高能（短波长）激光。促进离子化激光器的应用产生了“共振离子化”质谱（RIMS）法。激光的能量可如此精确地调到离子化反应以致可能将 ^{187}Os 离子化而不激化它的同量异位干扰 ^{187}Re（Walker 和 Fassett，1986）。然而，因为能量跳跃的大小，不可能直接将基态原子成为离子化态。因此，此过程必须以两到三步才能达到。因为在中间部分衰变返回到基态前必定出现第二和第三光子反应，必须达到极端的能量密度（mw /mm^3）。这就要求使用脉冲激光，它具非常差的荷载循环（即脉冲持续长度相对于脉冲间的时间大约是 10^{-6}）。因此，必须使用脉冲蒸发。这可采用像 Lindner 等（1986）

使用的脉冲热蒸发形式（Walker 和 Fassett，1986）、激光消熔质量分析（LAMA）或离子溅射（如 Blum 等，1990）。

对锇激化完全不同的方法是使用电感耦合等离子（ICP）源，它首先由 Houk 等（1980）用于质谱。在氩等离子炬中超过 5000K 的温度确保锇有效的离子化（Houk，1986）。等离子经过二阶段孔系统将离子引入四极质谱分析器（Dawson，1976）。在两孔板间通过恒定带状隔离，在源与分析器间界面能维持几个数量级的压力差。

引入到 ICP－MS 的正常样品形式是雾化分析溶液为细雾，它被带到氩流炬上。此法已用于锇同位素分析（如 Lichte 等，1986）。然而，溶液的雾化一般效率小于 10%，限制了小样品的分析精度。由 Bazan（1987）和 Russ 等（1987）开创的更有效的方法是直接将锇蒸馏成等离子体，使用氩气流将其从以四氧化锇形式存在的氧化溶液中喷出。该过程的另一优点是提供了将锇从基体元素和同量异位干扰素 ^{187}Re 的极好分离。

原子态锇离子化由于通过常规热离子化，固态锇样品可产生负的 Os 分子离子，从而使以上所有这些激化方法变得大大落后了（Volkening 等，1991）。这种 N-TIMS 法使得精度水平比上述的正离子技术要高一个数量级（图 6-1）。

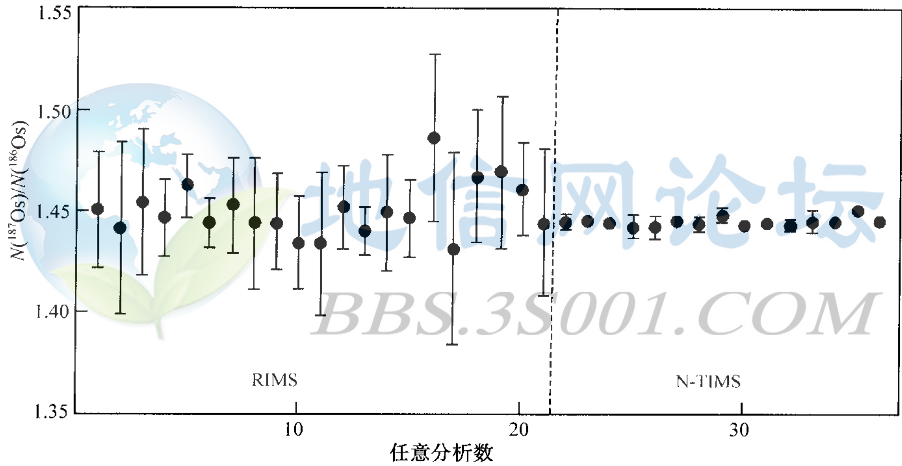


图 6-1　卡内基研究所由共振离子化质谱（RIMS）与负热离子质谱（N-TIMS）对锇标准分析的数据与误差对比

（据 Shirey 和 Carlson，1991）

在 N-TIMS 法中，Os 是以 OsO_3^- 形式测定，使用铂灯丝由钡盐点带以降低灯丝的工作功。相对于电子，这增加了负离子的发射。氧化物的形成可以通过用硝酸钡点带得以增加（如 Creaser 等，1991）与氧混合进入到离子源（Walczyk 等，1991）。相同的方法可用于其他铂族元素（PGE）以及形成 ReO_4^- 的铼的同位素稀释分析（图 6-2）。该法能产生足够大的离子束由法拉第探测器分析几纳克锇，而倍增器分析可将分析的样品小至皮克级（Creaser 等，1991）。预期该技术短期内将发展到将 Re-Os 法带入到与 Sr、Nd、Pb 同位素方法相同的应用范围。

Re-Os 分析的最新发展由 Yin 等（1993）提出。这些研究证明，中子活化（随后发生 β 衰变）能用于将样品 ^{185}Re 和 ^{187}Re 部分转化为 ^{186}Os 与 ^{188}Os。如果活化过程得到适当的

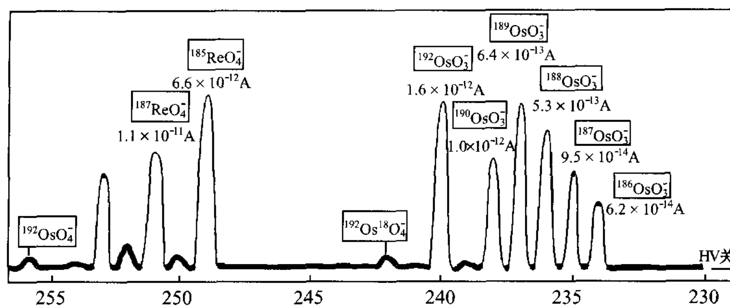


图 6-2　由钡盐点到 Pt 灯丝上在 770℃μ 产生的 Re 和 Os 分子离子的质谱图

（据 Creaser 等，1991）

灯丝电流大约为 2A，加载 5ngOs 和 3ngRe

校正，它就使得 Re/Os 比值的测定引入到质谱 Os 同位素分析中。该方法类似于 K-Ar 测年中的 ^{40}Ar-^{39}Ar 法。Yin 等通过测定澳大利亚矿化花岗岩中的辉钼矿年龄说明了此方法。他们测定的 Os-Os 年龄与相伴的浅色花岗岩包体的侵位年龄非常吻合。该方法可以证明对 Re-Os 分析非常有用。

中子活化方法的主要缺点是它引起来自其他铂族元素（尤其是锇本身）的干扰反应。这些干扰当测定像辉钼矿这样的富铼物质的年龄时是小的，因此 Yin 等能从活化样品中测定出的精确的 ^{187}Os 丰度。然而，如果此法应用到低 Re/Os 比值的富铂族元素的矿物时，干扰将非常大。在这些条件下该法也许仍然可用，但 ^{187}O 需分离测定。这将使得该分析对矿物和岩石中不均一 Os 分布敏感，也就是“块金效应”。

Lindner 等（1989），导出了 Re 的半衰期为 42.3 ± 1.3 Ga，相当于 $1.64 \times 10^{-11} a^{-1}$。该值目前是地质年龄研究的最合适值。

第二节　Os 标准化与 Pt-Os 衰变图

Hirt 等（1963）建立了将 ^{187}Os 数据对 ^{186}Os 比的规定，并由 Luck 和 Allegre（1983）实际应用，他们对实测分馏的 Os 数据标准化至 $^{192}Os/^{188}Os$ 为 3.0827，这也得到了大部分其他研究者的响应。然而，^{186}Os 本身是稀少的长寿命不稳定 ^{190}Pt 同位素的 α 衰变的产物。在陨石测年中，这不是一个重要问题，因为 ^{190}Pt 仅占总铂的 0.0122%（Walker 等，1991）。然而，一些更重要的 Re-Os 法的地球应用中涉及到含铂族元素的矿，其铂/锇比可能非常高。在这种情况下，大部分的 ^{186}Os 可能是放射成因的。

Walker 等（1991）从肖德贝里的 Strathcona 深部铜矿带中来的矿石中观察到了大量的放射成因 ^{186}Os 的存在。他们给出了该物质的分析结果，通过代入一般的衰变方程可用来构筑 Pt-Os 等时线（图 6-3）：

$$\left(\frac{^{186}Os}{^{188}Os}\right)_P = \left(\frac{^{186}Os}{^{188}Os}\right)_I + \frac{^{190}Pt}{^{188}Os}(e^{\lambda t} - 1) \qquad (6-1)$$

假定肖德贝里杂岩在 1.85 Ga 前形成以来一直保持封闭，Walker 等计算出 ^{190}Pt 的衰变常数为 $7.9 \pm 0.6 \times 10^{-13} a^{-1}$，与计数测定的 $1 \times 10^{-12} a^{-1}$（Macfarlane 和 Kohman，

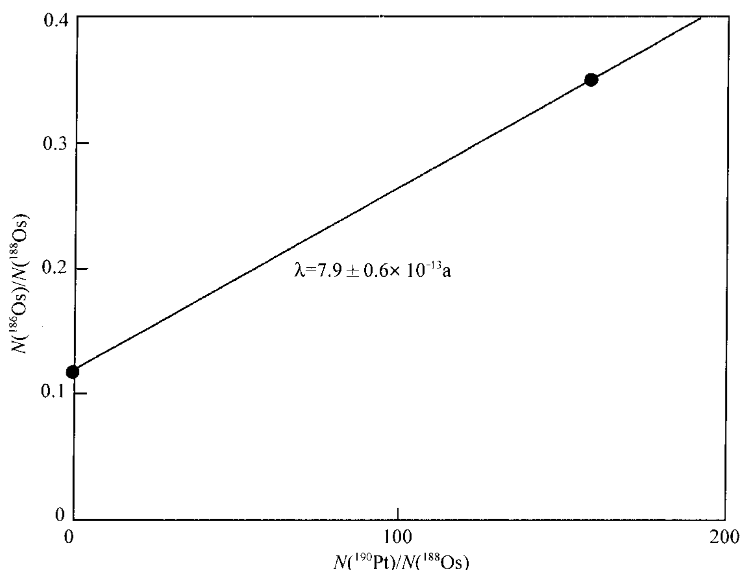


图 6-3　来自加拿大肖德贝里 Strathcona 深部铜矿与非放射成因锇间形成的两点 Pt-Os 等时线图

（据 Walker 等，1991 数据成图）

^{190}Pt 衰变常数为 $7.9\pm0.6\times10^{-13}a^{-1}$（$t_{1/2}=880$ Ga）

1961）吻合得相当好。

为了避免放射成因^{186}Os 的扰动，Walker 等测定肖德贝里矿的相对^{188}Os 的^{187}Os 丰度，然后通过乘以 8.340（相当于除以 0.1199）重新标准化他们的数据为^{186}Os。其他一些研究者通过直接应用锇数据对^{188}Os 以避免此问题（Fehn 等，1986；Dickin 等，1992；Ellam 等，1992）。然而，如果采用 Yin 等（1993）的 Re-Os 法，这种选择也要排除，因为^{188}Os 是^{187}Re 的活化衰变产物。因此，对于 Os 数据可能没有理想的同位素来标准化，但考虑到在发表文献中^{186}Os 的广泛使用，故仍然使用该同位素。

因此，Re-Os 法的等时线方程为

$$\left(\frac{^{187}Os}{^{186}Os}\right)_P=\left(\frac{^{187}Os}{^{186}Os}\right)_I+\frac{^{187}Re}{^{186}Os}(e^{\lambda t}-1)\qquad(6-2)$$

Walker 等（1989a）提出的另一种表示法是以与球粒陨石参考点的百分偏差（γ）来表示 Os 同位素比值。然而，总硅酸盐地球可能并不具理想的球粒陨石 Os 特征，因此 CHUR 参考点对 Os 来说不及 Sm-Nd 系统有力。但是，如果我们希望对比不同年龄的 Os 同位素数据，我们可能需要使用这种表示法，因此，它将在有限范围内使用。由 Walker 等选择的现今球粒陨石参考值是$^{187}Os/^{186}Os=1.06$，$^{187}Re/^{186}Os=3.3$。

第三节　地　幔　锇

一、软流圈演化

Allegre 和 Luck（1980）使用由球粒陨石等时线得到的初始比值试图作为定义地幔锇同位素演化的起始点。他们分析了似铂合金锇铱矿的砂矿样品，并估计出其结晶年龄。不

仅锇铱矿可直接用离子探针分析，而且因为其 Re 含量为零，要获得初始比值不必要进行年龄校正。除了乌拉尔样品外，所有样品数据构成一条好的线性排列（图 6-4），表明了在地球历史中 Re-Os 在地幔系统有效封闭（换言之，它没有表现出类似于 Nd 那样的日益亏损的证据）。

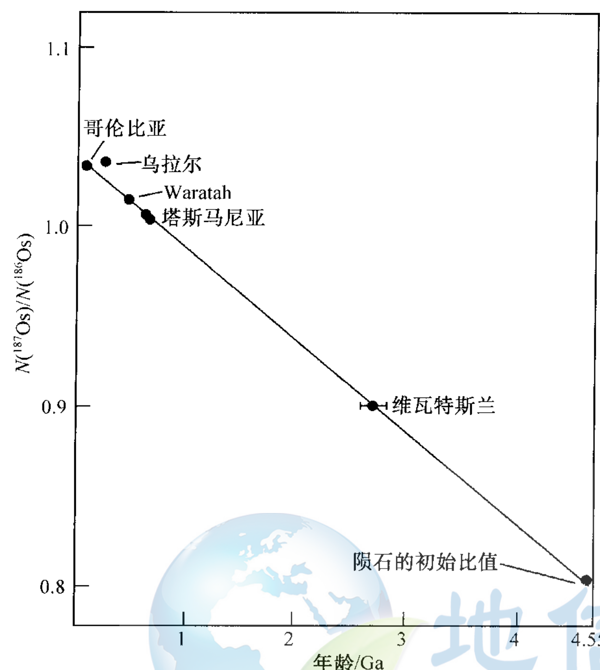


图 6-4　Os 同位素随时间演化图

（据 Allegre 和 Luck，1980）

说明了首次确定的地幔增长曲线

Allegre 和 Luck 从浓度数据说明，相对于 Os，Re 强烈地被分配进入到地壳，因为在地幔中 Re 是不相容元素，而 Os 不是。因此，他们将地幔视封闭系统，锇同位素演化归结为相对于地幔地壳小的总锇收入。Walker 和 Morgan（1989）所作的球粒陨石全岩 Re-Os 分析，容许在球粒陨石锇与 Allegre 和 Luck 的地幔增长曲线间作有意义的对比。这表明球粒陨石 Os 同位素成分的范围与地幔增长线相重叠（图 6-4）。令人感到惊奇的是，因为存在 Re-Os 通过分配进入地核使地幔发生分馏的可能性。

根据 Re 和 Os 的亲硫性化学特征，这些元素原始增生到地球的大部分总量必定已分配进入到地核。因为极不可能在地幔与地核的矿物间 Re 与 Os 具一致的分配系数，我们预期在地核形成过程中发生 Re/Os 分馏。因此，如果地幔中的 Re 与 Os 代表地核形成后的残余。我们不会预期到它们表现出全球（＝球粒陨石）比值。为了解释这种一致性，Morgan（1985）提出地幔的 Re-Os 收入是由地核形成后期球粒陨石物质对地球的增生产生的。

假定锇的地幔增长曲线，未知年龄的似铂物质可由它们的 Os 同位素成分的分析测定出年龄。然而，这类物质的稀少限制了该方法的应用。Luck 和 Allegre（1984）为了拓宽作为地质年代计的 Re-Os 法的用途，他们将它应用到魁伯克东北史密斯角科马提岩中的 Cu-Ni 硫化物矿的定年。该物质具中等含量的 Re 和 Os，大约为 0.4×10^{-6}，并应用于类似于 Nd 模式年龄的方式计算 Re-Os 同位素模式年龄。

利用地幔的 $^{187}Re/^{186}Os=3.2\pm0.14$，Luck 和 Allegre 计算出的此硫化物矿的 Os 模式年龄为 1740 ± 60 Ma（图 6-5）。该结果正好与 Zindler（1982）对寄主岩石科马提岩测定的 1871 ± 75 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄的误差限相重合。然而，当使用 Lindner 等（1989）的 $1.64\times10^{-11}a^{-1}$ 衰变常数时，Re-Os 模式年龄减少到 1615 Ma，比 Sm-Nd 年龄年轻 250 Ma。这就表明 Ni-Cu 硫化物可能像 Mo 的硫化物一样易于重新启动。Walker 等（1989b）在印度的太古宙片岩中也发现了类似的开放系统行为的证据。

Allegre 和 Luck 的地幔 Os 演化数据是极初步的，最近由对更大范围的幔源物质的分

析得到补充。如，Walker 等（1988）测定了加拿大安大略 Munro 镇太古宙科马提岩全岩样品的 Re-Os 等时线（图 6-6），得到的年龄为 2.65±0.09 Ga（使用 Lindner 等（1989）的衰变常数），与来自附近的 Newton 镇单元的 2.70 Ga 的 U-Pb 年龄良好吻合。相反，Sm-Nd 数据形成离散与古老地壳物质的污染相一致，而全岩 Rb-Sr 数据由于随后的绿片岩相变质作用过程中的开放系统行为也是离散的。

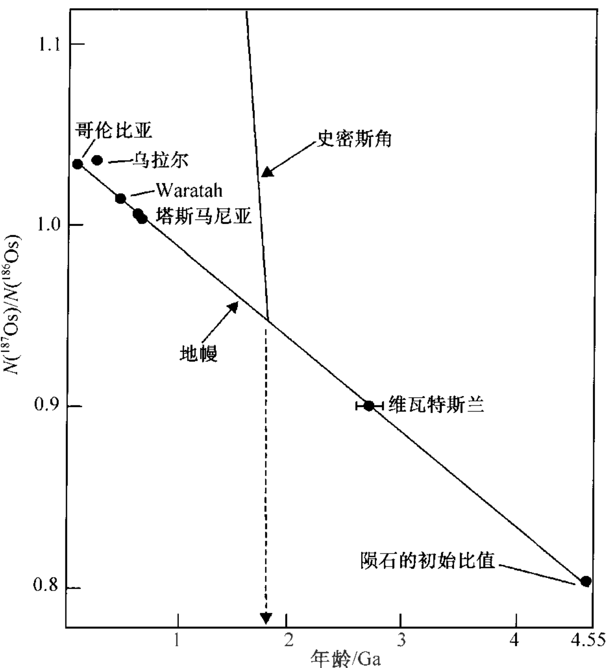


图 6-5　Os 同位素演化图

（据 Luck 和 Allegre，1984）

表示了加拿大魁伯克东北的史密斯角科马提岩中的硫化物模式年龄的确定

Munro 镇科马提岩等时线的初始比值为 0.873±0.035，它稍低于 Allegre 和 Luck 的地幔演化线，但在其误差内。缺陷是，所分析的岩石高的 Re/Os 比值不能作更精确初始比值的计算。然而，这点代表着（至今）惟一可靠的对太古宙中锇同位素演化的限制。因为由 Hart 和 Kinloch（1989）所作的维瓦特斯兰矿的进一步分析表明了与由 Allegre 和 Luck 所测定的原始似地幔特征是一致的。

相对年轻的幔源产物分析避免了古老岩石中遇到的年龄校正误差。因此，大洋火山岩和包体的分析一直是主要的关注的焦点。Martin 和他的同事们（1991）编辑了洋中脊玄武岩（MORB）及来自各地的大洋橄榄岩新的与已发表的锇分析数据（图 6-6）。Luck 和 Allegre（1991）补充了这些数据，他们分析了显生宙蛇绿岩的全岩样品，以及他们 1980 文章中分析过的样品的重复分析。所有这些数据都继续支持 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值接近 1.05 的相当均一的上地幔成分，并与球粒陨石范围强相重叠。

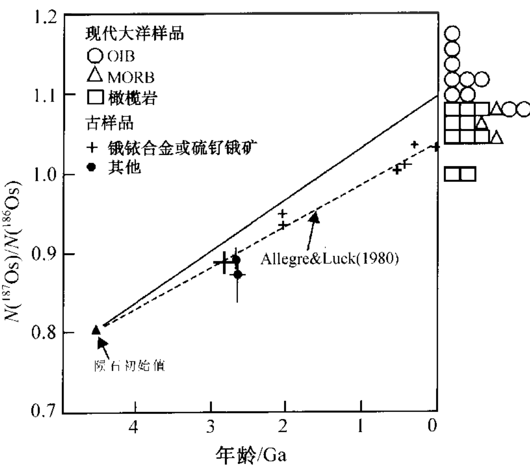


图 6-6　1991 年分析的大洋与球粒陨石样品 Os 同位素比值直方图及建议的两条地幔增长线

（据 Martin 等，1991 修改）

虚线为 Allegre 和 Luck(1980)的；实线为 Matin(1991)的

Hattori 和 Hart（1991）分析了来自带状或非带状超镁铁质岩浆的砂矿床中铂族元素矿物，试图限制大洋地幔的 Os 同位素比值。前者归结为超镁铁岩浆，而后者被解释为构造抬升的软流圈地幔。由于岩浆可能易于遭到地壳 Os 的轻微污染，构造侵位体是

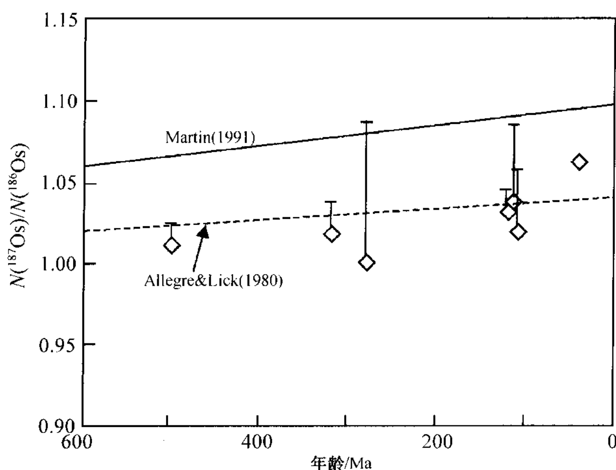


图 6-7　来自块状超镁铁质体的显生宙砂矿中的 Os 同位素初始比值范围
（据 Hattori 和 Hart，1991）
相对于建议的地幔演化线

地幔成分更可靠的指示剂。已测定了来自各地的不同范围的 Os 同位素比值（图 6-7），并将其归结为地幔过程。如果此平均值来自各地，我们获得平均上地幔成分与上述其他估计值紧密吻合。然而，如果各地的下限被给予最大意义（图 6-7 中的方块），就决定出更加亏损的上地幔成分。究竟这种方法是否正确还存在着争议。

Luck 和 Allegre（1991）将经验上地幔演化线作为全硅酸盐地球的代表。然而，Martin（1991）根据洋岛玄武岩（OIB）的 Os 数据提出了不同的全硅酸盐地球模式。这些表现出 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值从 1.08～1.18 的范围，它明显高于上地幔值。Martin 将这些值对 $^{3}He/^{4}He$ 比值作图（图 6-8），试图查明原始地幔的锇同位素特征，以区分再循环的岩石圈组分。高的 $^{3}He/^{4}He$ 比值（像在 Loihi 所见到的）是原始（相当未脱气的）氦库的指示，它可能也代表着原始地幔锇。这种争论导致对全硅酸盐地球 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值在 1.10 左右的高得多的估计。

上述全硅酸盐地球间的选择对地球 Re-Os 演化具深远的意义。如 Martin 等（1991）估计，从地幔提取大陆地壳是不充分的或几乎不够平衡大陆岩石圈中的 Re/Os 亏损，更不要说平衡软流圈上地幔的 Re 亏损。他们认为，从 1.10～1.05 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值，上地幔的亏损仅能由等于 10 倍大陆地壳体积的海洋地壳（有些地方在地幔中）才能达到。由于这是不可能的，对 Martin 等的模式便产生了怀疑。

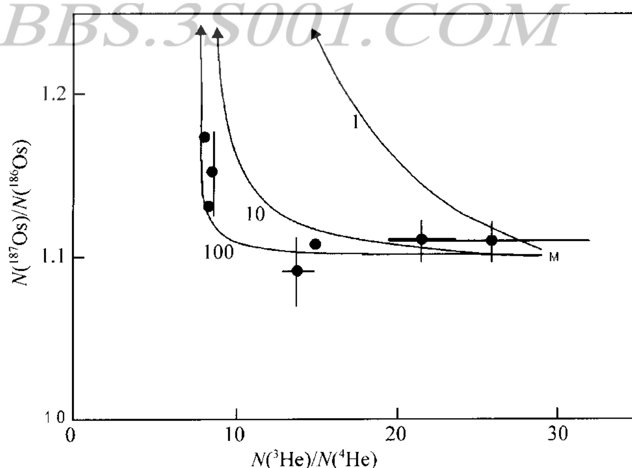


图 6-8　洋岛玄武岩 Os 同位素比值对 He 同位素比值（相对于大气）图解
（据 Martin，1991）
曲线代表地幔柱与上地幔组分间的混合曲线（假定这些组分间具不同的 Os/He 比值）；Os 与 He 的耦合行为可能表明全硅酸盐地球的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值 = 1.10

OIB 的新锇同位素数据（Hauri 和 Hart，1993）有助于解释利用放射成因锇再循环进入地幔来解释 Loihi 数据。高达 1.25 的初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值发现于 Mangaia 的 HIMU 洋岛熔岩中，另外的较低值在大量的其他岛中出现（图 6-9）。这些放射成因组分最好是由富集地壳物质

返回到上地幔的再循环来加以解释。Hauri 和 Hart（1993）计算出 16% 的 2.1 Ga 老的再循环海洋地壳能解释 HIMU 组分的锇特征。另一方面，在 EMII 源中 1%～2% 的再循环大陆地壳并不显著影响它的锇同位素特征。

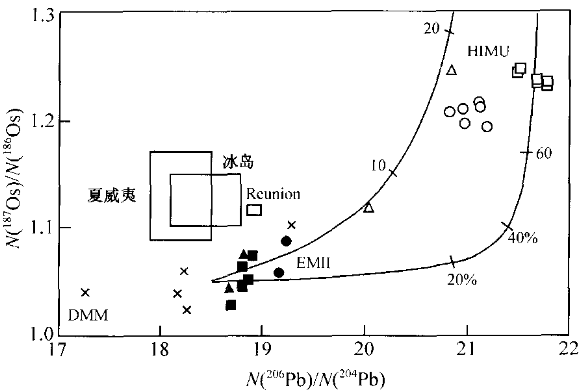


图 6-9　南太平洋洋岛玄武岩相对于原始地幔组分的 Os 同位素组成的 Os 对 Pb 同位素比值图解

（据 Hauri 和 Hart，1993）

实心圆、方块、三角形分别为 Tahaa、萨摩亚、Raotonga；空心圆、方块、三角形分别为 Tubuai、Mangaia、Rurutu；×为橄榄岩包体；曲线表示不同年龄的再循环玄武质地壳进入地幔的效应

Reisberg 等（1993）在 Comores 和圣赫勒拿的 HIMU 岛中发现了很多放射成因的锇同位素比值，初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值高达 1.7。然而，他们很谨慎，因为这些特征是贫锇（0.01×10^{-9}～0.03×10^{-9}）熔岩具有的，它们高的 ^{187}Os 特征可能是在海洋岩石圈中由一些过程引入的。这包括 OIB 岩浆与火山岩中含有的海洋沉积物或与堆积的岩石圈橄榄石巨晶的污染。直到这些影响被定量，否则将贫锇 OIB 熔岩的高锇同位素特征归结为深地幔库是危险的。

二、岩石圈演化

Walker 等（1989a）提供了古老大陆岩石圈第一批锇同位素数据。他们测定了南非金伯利岩中橄榄岩包体的锇同位素成分。Re-Os 等时线图容许估计寄主金伯利岩（组 I 型）的污染效应。Walker 等认为，这样的过程引起样品沿着近水平方向向寄主岩浆的高 Re/Os 比值特征移动。认为没有遭受这种影响的样品在图 6-10 中构成陡倾排列，相应于年龄

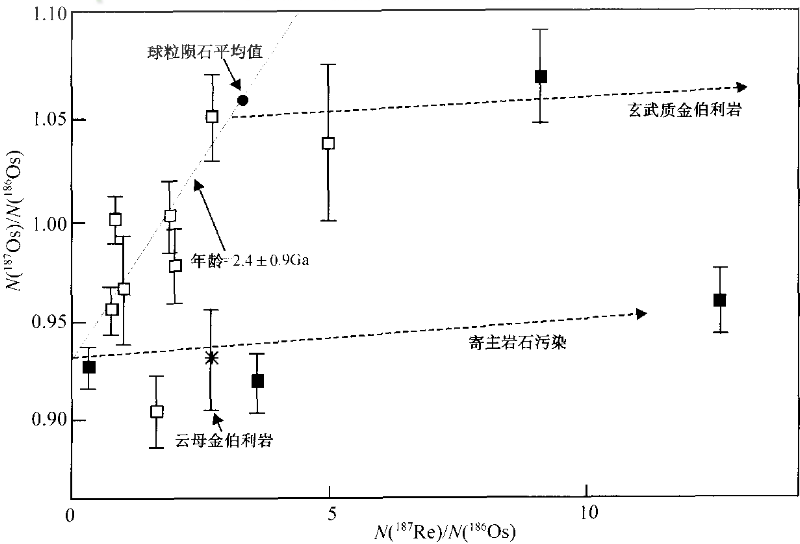


图 6-10　南非橄榄岩包体的 Re-Os 等时线图

（据 Walker 等，1989a）

□ 高温橄榄岩；■ 低温橄榄岩；* Ⅱ组（云母）金伯利岩

2.4±0.9 Ga。

Walker 等分析的云母金伯利岩（组 II）具非放射成因组成（图 6-10），被归结为大陆岩石圈中的岩浆源。相反，富 Re 玄武质金伯利岩（组 I）的初始比值类似于平均的球粒陨石。因此，组 I 金伯利岩可能来自未亏损的软流圈源。这种推论与金伯利岩成因的 Sr 和 Nd 同位素证据是一致的。

Walker 等将橄榄岩包体相当一致的 Re-Os 同位素系统归结为南非岩石圈在太古宙从对流软流圈的分离。相对于 Allegre 和 Luck 上地幔 1.06 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值，它们的非放射成因组成表明它们代表部分熔融后的残余，与大陆岩石圈总的不相容元素亏损是一致的（Jordan，1978）。因此，Walker 等提出 Re-Os 系统能提供与 Sr 和 Nd 这样的 LIL 示踪剂不同的见解，它通常显示出交代作用造成的大陆岩石圈的次生富集。

与上述发现相反，Ronda 超镁铁质杂岩的 Re-Os 分析（Reisberg 等，1991），提供了被广泛解释为地幔橄榄岩的造山带二辉橄榄岩地块中富集锇同位素的实例。该地块包括铁镁质与超铁镁质层，Reisberg 等解释为古老再循环的海洋岩石圈的残余，或者是古老熔融事件的产物。镁铁质与超镁铁质全岩样品构成类具似于视年龄的误差等时线（图 6-11），但同位素成分范围是非常不同的。超镁铁质单元表现出相对于估计的全球成分同位素上富集与亏损的两种特征。相反，镁铁质单元表现出类似于壳源岩石的极端同位素富集。

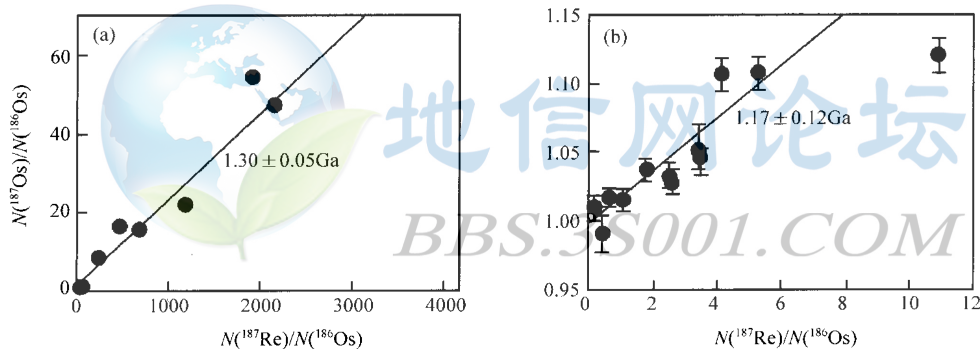


图 6-11 Ronda 超镁铁质杂岩的 Re-Os 等时线图解

（据 Reisberg 等，1991）

（a）镁铁质单元；（b）超镁铁质单元

Reisberg 等发现了超镁铁质 Ronda 样品中 Os 同位素比值与 Mg 数间的负相关关系（图 6-12），但在 Os 与 Nd 同位素数据间没有见到相关关系。他们提出这种等时线排列及与 Mg 数间的反相关或者是单一古分异事件或者是长期的连续混合。然而，考虑到地块的结构，Reisberg 等得出它最好解释为大约 1.2 Ga 前进入岩石圈的古软流圈地幔部分熔融事件的残余。

第四节 锇的成岩作用示踪

作为铂族元素（PGE）之一，惟独锇适合作为贵金属矿床成岩与成矿过程的示踪体。铂族元素矿床一般与主要的镁铁质杂岩相伴，并一直认为是幔源组分与地壳组分间的混合

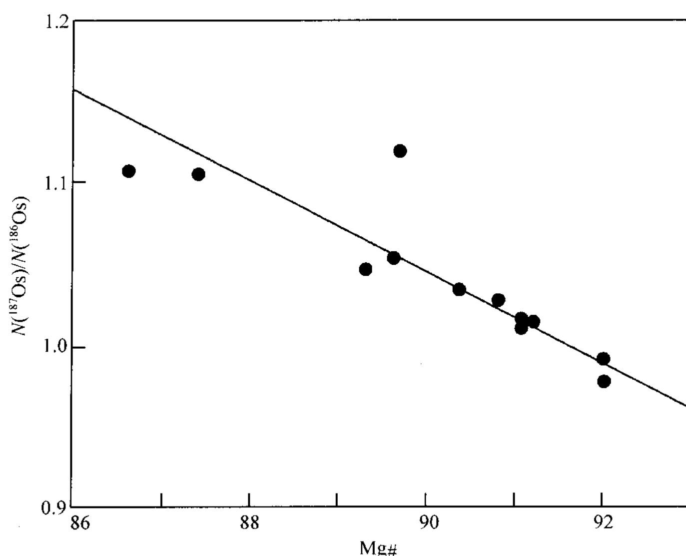


图 6-12　Os 同位素比值对 Mg 数（100×Mg/［Mg+Fe］）图解
（据 Reisberg 等，1991）
这里的丰度为原子单位

过程产物（Naldrett，1989）。在成壳过程中，Re 与 Os 之间的强烈分配，致使地壳中相对于地幔具非常多的放射因锇，使得锇成为这类研究的有效示踪体。世界最大的两个基性层状侵入体一直在作 Re-Os 分析，相对于同位素取样密度，其化学复杂性一直阻碍着对它们成因的理解。

布什维尔德杂岩是世界上最大的层状镁铁质侵入体与主要的铂族元素产出体。大多数这类铂族元素来自 Merensky 矿囊，但 UG1 和 UG2 铬铁矿也是主要来源。Hart 和 Kinloch（1989）对该侵入体西部来自 Merensky 矿囊铂族硫化物作了离子探针研究。他们发现了来自工会（Union）和 Amandelbult 采矿区 Rustenburg 的硫钌矿（RuS_2）颗粒具为 1.45 左右的一致 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值（图 6-13）。这些值远远高于布什维尔德侵入时（2.05 Ga 前）锇的地幔增长线，指示了矿石中大量地壳组分的存在。来自 Rustenburg 的两类其他铂族矿物（PGM）给出类似的结果，但是来自

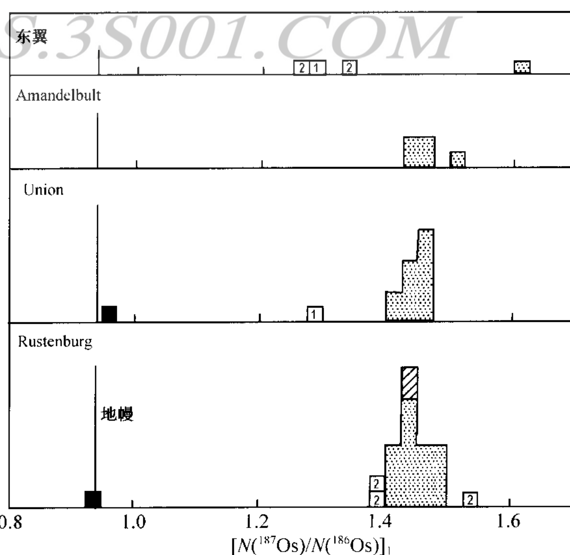


图 6-13　Merensky 矿囊(点区)与 UG1 和 UG2 铬铁矿(1 和 2)中的硫钌锇矿的锇同位素初始比值直方图
(据 Hart 和 Kinloch，1989；McCandless 和 Ruiz，1991 数据，自成图)
以采矿区分组，实线框为硫锇矿；斜线为其他 PGM；垂直线为地幔组分

Rustenburg 和工会的两个硫锇矿颗粒给出位于地幔增长曲线上的低$^{187}Os/^{186}Os$ 比值。

布什维尔德硫钌锇矿可被解释为地壳污染岩浆的产物，如同解释该侵入岩的 Sr 同位素数据那样（Sharpe，1985）。然而硫锇矿结果对此解释引出主要问题。它们不能归结为年龄校正的开放系统扰动，因为它们没有铼。如果硫钌矿中锇同位素的变化是由岩浆过程引起的，那么，硫锇矿必定代表着由某种方式带进该侵入体的幔源 PGE 巨晶（看起来不可能）。另一种解释是硫钌锇矿中的锇同位素变化是热液起源，并且 Merensky 矿囊矿化的某组分也是由热液铂族元素引入的。McCandless 和 Ruiz1（1991）也分析了来自东部与西部 Merensky 矿囊、硫钌锇矿与 UG1、UG2 的少量岩套。这些数据表明，比 Hart 和 Kinloch 的更为离散（图 6-13），但没有解决岩浆是否热液起源的问题。

蒙大拿的静水杂岩与布什维尔德有相似性，尽管其规模更小。已提出两种不同的岩浆来解释该深成岩的岩石学与化学特征。超镁铁质液相产生下部的超镁铁系（UMS），而类似于高铝玄武岩的岩浆形成上覆的带状系列。含铂族元素的 J-M 矿囊靠近两液相的边界层，它们的混合可能促使含铂族元素硫化物液相的分离形成此矿囊。然而，散布于超镁铁系列中铬铁矿层可能也是由于小量富铝岩浆流入正结晶超镁铁液相的岩浆房所致。

Lambert 等（1989）由 4 个富 Re 全岩样品对静水杂岩测得一条极好的 Re-Os 等时线（图 6-14（a））。这些样品由两个富硫化物堆晶、一个古铜辉石伟晶岩及一个 K 型裂隙铬铁矿条带组成。尽管这些单元遍及该侵入体中广泛隔离，任何初始比值的不均一被它们高的 Re/Os 比值所掩盖。使用 Lindner 等（1989）的衰变常数，等时线的年龄为 2.66±0.08 Ga（MSWD=0.03），与该侵入岩的 U-Pb 和 Sm-Nd 年龄相吻合。这表明在全岩尺度上，在该杂岩内使 Rb-Sr 矿物系统重新启动的热事件中 Re-Os 系统保持封闭。

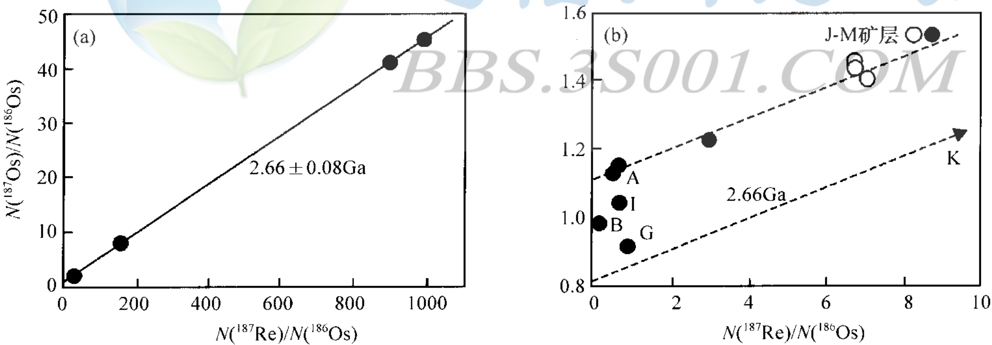


图 6-14 静水杂岩全岩 Re-Os 等时线图

（据 Lambert 等，1989）

（a）富 Re 样品；（b）贫 Re 样品，包括 J—M 矿囊、A 到 K 铬铁矿带及未命名的铬铁矿

Lambert 等对低 Re/Os 比值全岩样品的分析揭示了类似于布什维尔德的初始比值不均一性（图 6-14（b））。来自超镁铁系列中的铬铁矿条带的初始$^{187}Os/^{186}Os$ 比值从 0.9 的地幔值到 J-M 矿囊中 1.15。Martin（1989）对来自 G 铬铁矿的全岩样品获得了类似范围的初始比值（0.9 到 1.00），但来自 J-M 矿囊的具稍高的比值。然而，利用 Lindner 等（1989）的衰变常数，Martin 的年龄校正后 J-M 矿囊数据几乎落到 Lambert 等（1989）误差内。Lambert 等将铬铁矿归结于幔源岩浆被富集地壳组分的污染，而 Martin 则将矿囊

中的同位素变化归结为铬铁矿堆晶与污染的堆晶液相间的不同比例混合。

由 Marcantonio 等（1993）对新鲜的静水杂岩铬铁矿的进一步研究并没有获得初始比值上这样大的变化。来自四个同一标高的铬铁矿单矿物与铬铁矿全岩在各自误差内具相同的 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值，总范围为 0.91～0.95，非常接近于侵位时的球粒陨石地幔比值（0.92）。这就意味着形成堆晶岩浆被地壳熔体的最小程度污染。另一方面，Marcantonio 等对来自 G 铬铁矿的含辉钼矿全岩测得 −6.55 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值。他们将该样和其他铬铁矿样品中高的初始比值归结为结晶后的放射成因 Os 的热液引入。上述辉钼矿 2.74±0.08 Ga 的 Re-Os 年龄表明，热液矿化发生于该杂岩就位后不久。

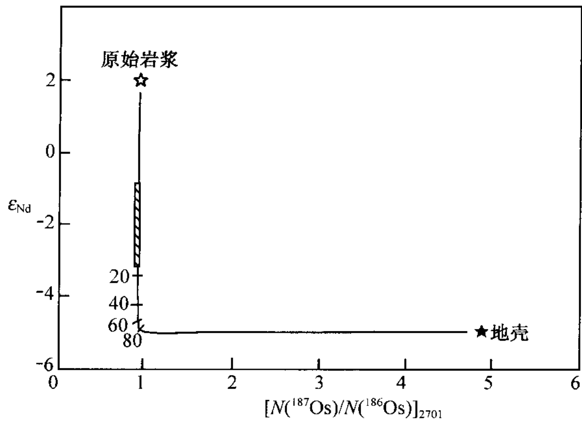


图 6-15　静水杂岩 ε_{Nd}对 Os 初始值图解

（据 Lambert 等，1989 修改）

斜线区说明了超镁铁岩浆（$w(Nd)/w(Os)=400$）与地壳（$w(Nd)/w(Os)=400000$）之间的极端混合双曲线

由未蚀变铬铁矿容许的最小程度地壳 Os 污染在解释静水杂岩的 Sm-Nd 同位素数据中产生了问题。这些数据表明（初始）ε_{Nd}的明显变化，Lambert 等将其归结为岩浆阶段的地壳同化。然而，对于地壳污染 Os 与 Nd 的不同响应可由超镁铁质岩浆与地壳间在 Nd/Os 比值上的极端差异加以解释。这些组分分别为大约 400 和 400000。因此，地壳污染能产生如图 6-15 所示的极端混合双曲线。

Os 与 Nd 同位素数据相结合已用于研究南非 Karoo 苦橄质溢流玄武岩源区组分间的混合(Ellam 等,1992)。这些样品的初始 Os-Nd 同位素数据(190 Ma)相对于可能的源区库如图 6-16 所示。这些数据揭示了 Os 同位素数据相对于像 Nd 这类的其他示踪体在区分有关

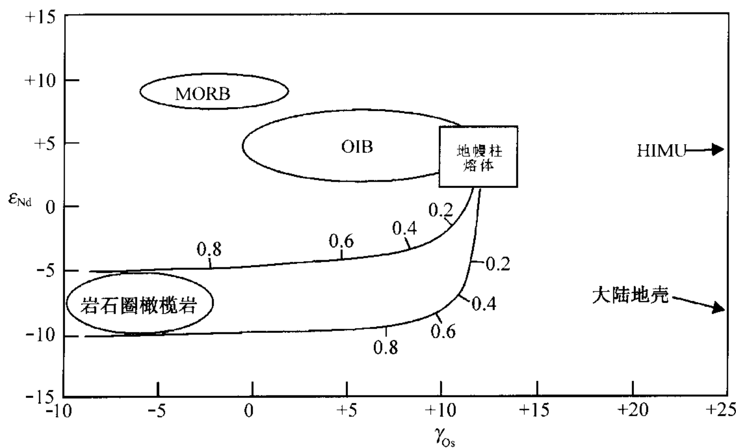


图 6-16　Karoo 玄武岩的 ε_{Nd}对 γ_{Os}图解及可能的源区库

（据 Ellam 等，1992）

图中表示了地幔柱与岩石圈组分间的混合线

玄武岩成因的组分上的潜在优势。在大陆地壳和大陆岩石圈中,Nd 同位素成分可能是类似的,使这些组分很难分辨。另外,相对于软流圈熔体岩石圈库的更大不相容元素总量,使定量通过岩石圈岩浆上升过程中可能发生的污染过程变得困难。另一方面,Os 同位素数据能分辨这些组分,因为大陆岩石圈相对于地幔柱源和地壳单元具非放射成因的特征(Walker 等,1989a)。图 6-16 的模式混合线表明,来自软流圈和岩石圈地幔对岩浆成因的不同贡献分数。

第五节 冲击坑中的锇

大陆地壳放射成因 Os 同位素比值特征易于与大多数陨石的非放射成因特征区分开来。因此,Os 同位素在区分地球与地外组分中是潜在的有效示踪体。锇同位素用于此问题的首次应用是 Luck 和 Turekian(1983),证明白垩纪—第三纪(K—T)边界所提出的地外铱异常源(Alvarez 等,1980)。现今的陨石源应得到大约 1.1 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。相反,如果铂族元素浓集于海水,它们的特征应主要反映大陆径流。地壳中强烈的 Re/Os 分馏使 $^{187}Re/^{186}Os$ 比值大约为 400,在平均的 2 Ga 大陆年龄期间产生的沉积物应具大约 10 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。

Luck 和 Turekian 通过分析来自几大洋的锰结核测试了海洋化学沉积物的成分。位于 6 和 9 之间的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值证明主要是大陆组分与次要的来自年轻地幔源的分馏(如通过海底热液蚀变)或者是来自宇宙尘。相反,K—T 边界沉积物的分析得到 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 1.3~1.65。由 Lichte 等(1986)对新西兰样品的分析扩大了数据量,得到 1.12 的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值。将这些数据结合在一起,表明了这些沉积物中球粒陨石来源是其主要组分。因此,这些数据证明了铱异常是叠加在沉积物系列上的地外特征,而不是铂族元素的化学活化的结果。然而,用其他的证据来排除来自镁铁质火山岩是必要的。

对加拿大魁伯克东清水冲击坑和德国的 Ries 冲击坑 Fehn 等(1986)也类似成功地区分出地球与陨石组分。东清水冲击坑地下熔体层的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 0.9~1.0,位于铁陨石的误差范围内,表明其地外起源。相反,Ries 冲击坑的熔体岩石得到 8~9 之间的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值,在冲击片麻岩样品的范围内。因此,在此情况下,熔融岩石看起来全为地壳来源。

古冲坑的一个可能实例是加拿大安大略的肖德贝里构造。肖德贝里侵入杂岩(SIC)是世界上最大的镍源,由上覆 Onaping 凝灰岩、下伏次层状含 Fe-Ni-Cu-PGE 硫化物矿石的层状拉斑玄武质深成岩组成。肖德贝里地质学上的各种特征,如杂岩外广泛分布的角砾化岩石、底盘围岩碎裂锥的存在及锅形被 Dietz(1964)作为证据来支持陨击起源。

肖德贝里侵入杂岩的 Nd 同位素数据由 Faggart 等(1985)与 Naldrett 等(1986)提供。两组都表明硅酸盐具明显强烈的地壳特征,在 1.85 Ga 时的 ε_{Nd}平均值为 −7.5。然而,Naldrett 等发现了更大范围的值(从 −5~−9)。Faggart 等认为,他们的数据可由肖德贝里侵入杂岩大量地壳来源加以解释,而 Naldrett 等倾向于幔源岩浆的总体地壳污染模式。然而,因为 Nd 是亲石元素,此证据不能可靠地外推出该杂岩的含镍硫化物矿石是这样的起源。并且,地壳相对于地幔熔体 Nd 的富集使对小量幔源组分成为不灵敏的示踪体,它趋于被地壳 Nd 掩盖。在此情形下,Os 的数据可能更具判别性。

Walker 等（1991）指出，硫化物矿石 Re-Os 等时线年龄与硅酸盐岩石 1.85 Ga 的 U-Pb 年龄间的大致吻合（Krogh 等，1984）。这就证实了先前硫化物与硅酸盐熔体是同成因的地球化学证据。Walker 等将西 Levack、Falconbridge 和 Strathcona 矿的初始 Os 同位素数据解释为该侵入体中大量同位素不均一的指示。这是由幔源锇与放射成因地壳锇之间不同的混合比例造成的，后者可能来下伏自苏必利尔省片麻岩。

相反，Dickin 等（1992）注意到在 Creighton、Falconbridge 与西 Levack 矿之间初始比值的强均一性（图 6-17）。来自 Strathcona 矿初始比值大的离散及这些矿中有两个尾端较低的初始比值是由于侵入后的 Re-Os 系统开放系统行为所致，可能相应于格林威尔造山作用。肖德贝里矿的初始比值一致落在 1.85 Ga 时所估计的地壳成分的范围内，Dickin 等将其归结为肖德贝里矿中锇的完全地壳起源。这与肖德贝里侵入杂岩的冲击岩席起源是一致的（Dietz，1964）。然而，还见不到陨石本身贡献物质的证据。

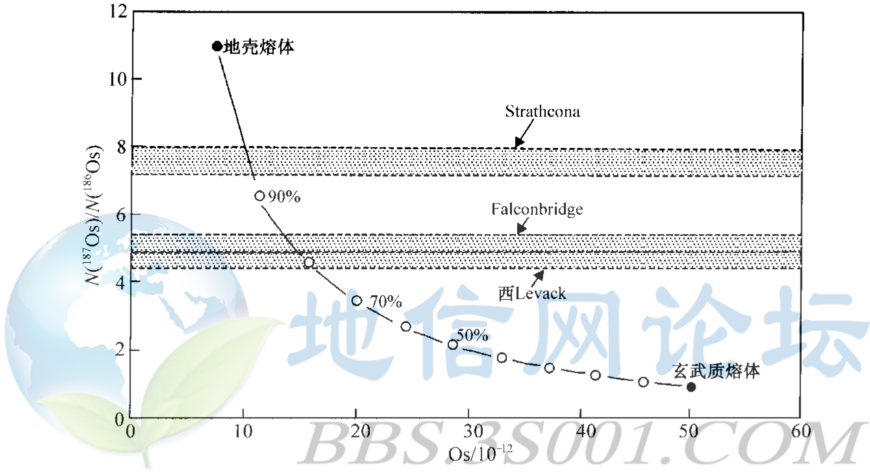


图 6-17　解释肖德贝里三个矿初始 Os 同位素的混合模式

（据 Walker 等，1991）

地壳端员依据出露于杂岩北部的苏必利尔省太古宙片麻岩；地壳组分的增量以 10% 表示

因为在肖德贝里冲击时 Huronian 超群的古元古代沉积物由上地壳组分组成，我们预期这些岩石加上下伏的太古宙片麻岩对熔体贡献了大量的物质。这与图 6-18 中的数据是一致的，因为这些矿石都落在 1.85 Ga 时所估计出的 Huronian 地壳组分的范围内。肖德贝里硫化物熔体的精确来源还不清楚，但该熔体与熔化的地壳物质库一直紧密接触了相当长的时间。在此期间，铂族元素可能在类似于镍硫化物火焰试金法的过程中从全部地壳熔体分配进入到硫化物相中。

第六节　海水锇演化

与 Sr 同位素系统的对比表明，在地壳与地幔库间锇同位素成分的宽范围应在海水的 Os 同位素成分上产生大的变化。海水非常低的锇含量是此分析的一个主要障碍，但富有机质的深海沉积物通过从海水中摄取锇和其他金属起着预富集锇的作用。Ravizza 和

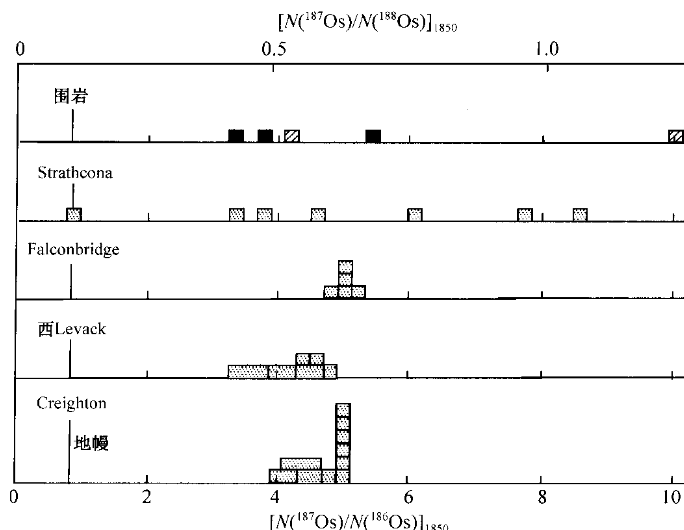


图 6-18　计算得到的 1.85 Ga 前肖德贝里矿石与围岩的 Os 同位素直方图

（据 Dickin 等，1992）

矩形代表单个样品与重复样的范围，带点的为矿石、斜线为太古宙片麻岩、实心矩形为 Huronian 超群、垂线为地幔组成

Turekian（1992）证明，为了进行同位素分析这种锇通过从海底层中淋取被优先释放出来。由此，他们证明，现代海水的放射成因的$^{187}Os/^{186}Os$ 比值为 8.5 左右。相反，淋取后的残留物具相当低的 Os 同位素比值，因为微陨石（宇宙尘）组分的存在，它们总是不断地降落到地球。

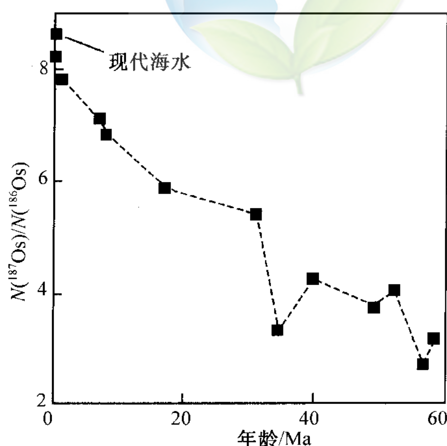


图 6-19　沉积物淋取部分的 Os 同位素比值对年龄图解

（据 Pegram 等，1992）

由于海水 Os 同位素比值的变化引起

Pegram 等（1992）将此方法应用到全部新生代海水锇同位素演化的研究上。锇用双氧水淋取北太平洋所采的大活塞岩心截取的深海黑色页岩而被提取出来。观察了相同年龄样品的 Os 和 Sr 同位素成分间的全部对比。Pegram 等将锇同位素比值解释为碳酸盐沉积物的原始特征，而不是再活化的地球与陨石锇之间次生混合的产物。然而，如果这是正确的，数据会表现出新生代同位素比值令人惊奇的迅速增加（图 6-19）。这被认为是喜马拉雅山中被抬升的黑色页岩层的风化所致。观察到的同位素变化的范围表明了锇可作为控制海水地球化学的竞争流量非常灵敏的示踪体，并因此该方法将成为古海洋学研究的有力工具。

第七章　Lu-Hf 及其他长寿命母-子体定年法

第一节　Lu-Hf 法

一、地质年代学

镥作为最重的稀土元素（REE）位于镧系元素的最后。它有^{175}Lu和^{176}Lu两个同位素，其相应的丰度分别为97.4%和2.6%。^{176}Lu表现出分支的同量异位素衰变，通过β^-衰变成^{176}Hf；通过电子捕获成为^{176}Yb。然而后者在大部分总活度中仅占百分之几并可忽略不计（Dixon 等，1954）。^{176}Hf在放出β^-射线后处于激发态，并通过放出γ射线衰变到基态。它是铪的六个同位素之一，占总铪的5.2%。铪并不是稀土元素，但在晶体化学行为上非常类似于 Zr。

衰变过程是



$$^{176}_{71}Lu \rightarrow ^{176}_{72}Hf + \beta^- + v + Q$$

得到衰变方程：

$$^{176}Hf = ^{176}Hf_I + ^{176}Lu(e^{\lambda t} - 1) \quad (7-1)$$

通常各项除以^{177}Hf：

$$\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf} = \left(\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf}\right)_I + \frac{^{176}Lu}{^{177}Hf}(e^{\lambda t} - 1) \quad (7-2)$$

Herr 等（1958）首次作 Lu-Hf 地质年代学测定。他们试图通过分析富重稀土的矿物——硅铍钇矿（含$n \times 1000 \times 10^{-6}$的 Lu）来测定$^{176}Lu$的半衰期。然而，Lu-Hf 法对地质问题的应用直到现在由于 Hf 低空白化学分离及 Hf 的精确同位素分析困难一直受阻。

Patchett 和 Tatsumoto（1980b）对已知年龄为 4550 Ma 的一套钙长辉长无球粒陨石作出了第一条 Lu-Hf 等时线。从这他们便能计算出^{176}Lu的衰变常数和其增生时内太阳系的初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值。他们最初的十点全岩等时线通过加入另外三个点(Tatsumoto 等，1981)得到改善,并得到 35.7±1.2 Ga 的半衰期(相当于衰变常数为$1.94 \pm 0.07 \times 10^{-11}a^{-1}$)和 0.27978±9($2\sigma$)的初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值。

该半衰期与 Patchett 和 Tatsumoto（1980b）计算的自 1960 年以来五个物理测定的半衰期（Faure，1977）加权平均值 35.4±1.1 Ga 对比，恰好吻合。这种吻合优于预期值。因为物理测定是仅根据β分支衰变在总 Hf 衰变中的活度，而地质年代学的测定是也结合了电子捕获分支的总半衰期。这么好的吻合意味着后一分支是非常小的。但是，如果将来要使用地质年代测定的半衰期，那么，小分支衰变就可以完全忽略。因为对^{176}Lu来说，对未考虑的微量分支衰变的年龄百分比影响，当衰变慢时基本上随时间是线性的。

二、地幔演化

Patchett 等（1981）利用具清楚地幔起源的地壳岩石，开创了 Hf 同位素初始比值作为

地幔 Hf 全部时间示踪体的用途。为了不测定大量等时线计算许多岩体的精确初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值，Patchett 等主要分析了单矿物锆石。从以下方面说明这些是 Hf 同位素分析的理想对象。

1）Hf 构成锆石晶格内的部分，它因此非常抗 Hf 活化与污染；

2）锆石中非常高的 Hf 浓度（大约 10000×10^{-6}）得到非常低的 Lu/Hf 比值，结果具非常小的年龄校正；

3）有大量以前准备 Pb 同位素分析的锆石单矿物；

4）对相同物质有精确的 U-Pb 定年结果；

5）从以前地壳历史继承的锆石或变质叠加由 Pb 数据被清楚揭示出来。

Pettingill 和 Patchett（1981）在对西格陵兰 Amitsoq 片麻岩的测年研究中证实了锆石作为 Hf 同位素研究的用途。尽管变质事件为 2.9 Ga 和 1.7 Ga，锆石单矿物与片麻岩全岩样在 Lu-Hf 等时线图上形成一致排列（图 7-1），使用^{176}Lu 衰变常数 $1.94\times10^{-11}a^{-1}$，回归得到的年龄为 3.58 ± 0.22 Ga（2σ）。

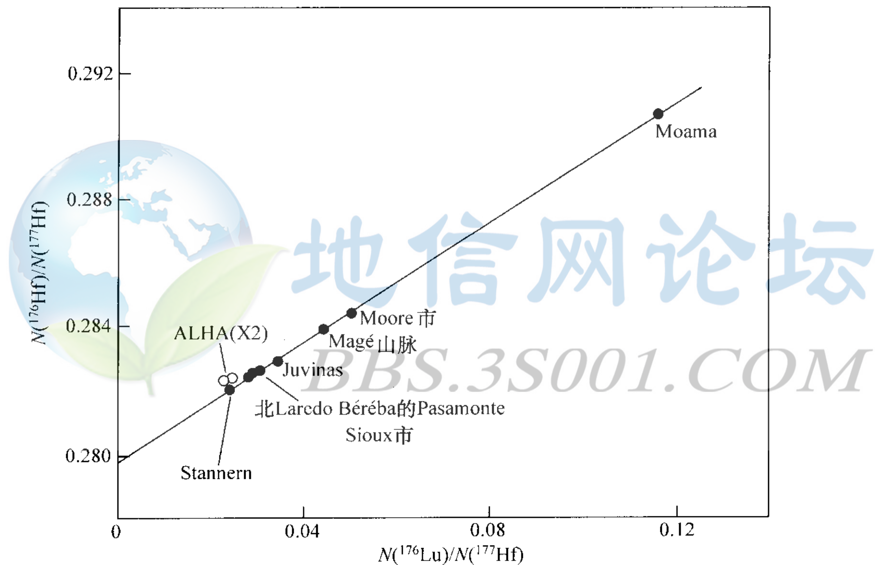


图 7-1　由一套 Amitsoq 片麻岩（MSWD=11）确定的 Lu-Hf 误差等时线

（据 Patchett 和 Tatsumoto，1980b）

锆石样品与全岩排列共线；空心符号不参与回归

假定是地幔来源的不同年龄火成岩的初始$^{176}Hf/^{177}Hf$比值在如图 7-2 所示的铪同位素演化图上作图（Patchett 等，1981）。球粒陨石演化线根据上述的钙长辉长无球粒陨石等时线的初始比值及 Murchison 和 Allende 碳质球粒陨石 0.0334 的$^{176}Lu/^{177}Hf$比值（Patchett 等，1981）。从该演化线得到的现今球粒陨石$^{176}Hf/^{177}Hf$比值（0.28286）与由全球（=球粒陨石）$^{143}Nd/^{144}Nd$和由洋岛玄武岩确定的 Nd-Hf 同位素排列间的交点确定的全球 0.28295 的 Hf 同位素比值可比性好。Hf 同位素比值也可以使用 Nd 同位素使用的表示法来表示（与球粒陨石演化线的万分偏差）。

Patchett 等（1981）分析的具地幔来源特征的所有火成岩都位于球粒陨石演化线的误

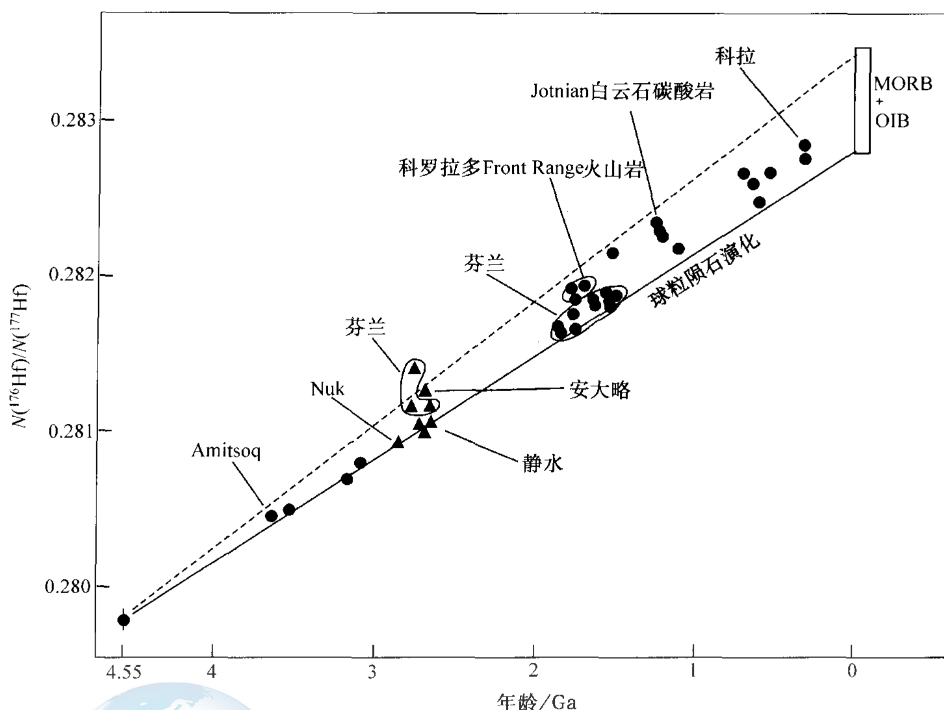


图 7-2　全部地质时间内 Hf 同位素演化图

（据 Patchett 等，1981 数据）

未污染幔源岩浆的初始比值表明它们起源于相对于球粒陨石稍亏损的源

差内或该演化线之上（图 7-2）。只有一个样品，位于东芬兰切穿 Suomussalmi Kuhmo 绿岩带的变拉斑玄武岩岩墙，具有位于由原始太阳系值到最放射成因的 MORB 分析所画的线性亏损地幔演化线之上的初始^{176}Hf/^{177}Hf 比值。相反，许多成分散布于球粒陨石与亏损地幔演化线之间。这些数据的解释之一是它们来自空间与时间上表现出相对于 Lu、Hf 不同程度亏损的不均一地幔。

对不同程度亏损地幔源的另一解释是岩浆来自更亏损的均一源（如图 7-2 中虚线所定义的演化线）并遭受到更多地壳基底的污染。Patchett 等（1981）对科罗拉多 1.4 Ga 的 Silver Plume 和 1.0 Ga 的 Pikes Peak 岩基倾向于此模式，其 Nd 和 Hf 初始比值接近球粒陨石演化线，并被 DePaolo（1980）认为含有大量 1.7 Ga 的老地壳。侵入到芬兰北部太古宙克拉通两个 1.8 Ga 的构造后花岗岩具极低的初始比值，对应于 ε_{Hf}为 − 10 和 − 12。这两个样品根据 Pb 和 Sr 同位素数据清楚地为地壳来源，并被用来说明地壳重熔对 Hf 同位素系统的影响。

重要的是在 1981 年，只有 DePaolo（1981）对科罗拉多 Front Ranges 提供了元古宙亏损地幔的 Nd 同位素证据。还没有由科马提岩提供的太古宙亏损地幔 Nd 同位素证据。

因为相对于 Nd、Hf 涉及到更大的分析困难，Nd 一直是研究全部地质时间内大陆增长的主要工具。然而，锆石对化学风化的抵抗性意味着该矿物应表现出对古沉积源区很强的保存能力。因此，锆石的 Hf 同位素分析代表着对古沉积岩 Nd 同位素数据的良好证明，它一直被用来限制地壳增长-再循环模式。

Stevenson 和 Patchett（1990）对来自加拿大、怀俄明、北大西洋和南非克拉通的太古宙和元古宙沉积锆石作了 Lu-Hf 分析。这些数据归纳在 Lu-Hf 模式年龄对地层年龄的图上（图 7-3），使用球粒陨石地幔模式。大量样品表现出模式年龄超出地层年龄（即位于“一致”线之上）。模式年龄对地层年龄的超出在较老的沉积物中减小，导致 Stevenson 和 Patchett 认为，“在早期地球中没有大量的大陆地壳提供古老锆石……”。然而，在图 7-3 中大量的点位于一致线之下，表明球粒陨石地幔模式对这些样品的源区年龄是低估的。然而，亏损地幔模式的使用意味着源区年龄要老大约 200 Ma，表明了大量古太古代地壳的存在。然而，没有早期太古宙地壳的体积与现今地壳一样大的大冲击模式的证据。结果，这些数据为随时间地壳逐渐增长模式提供了支持。

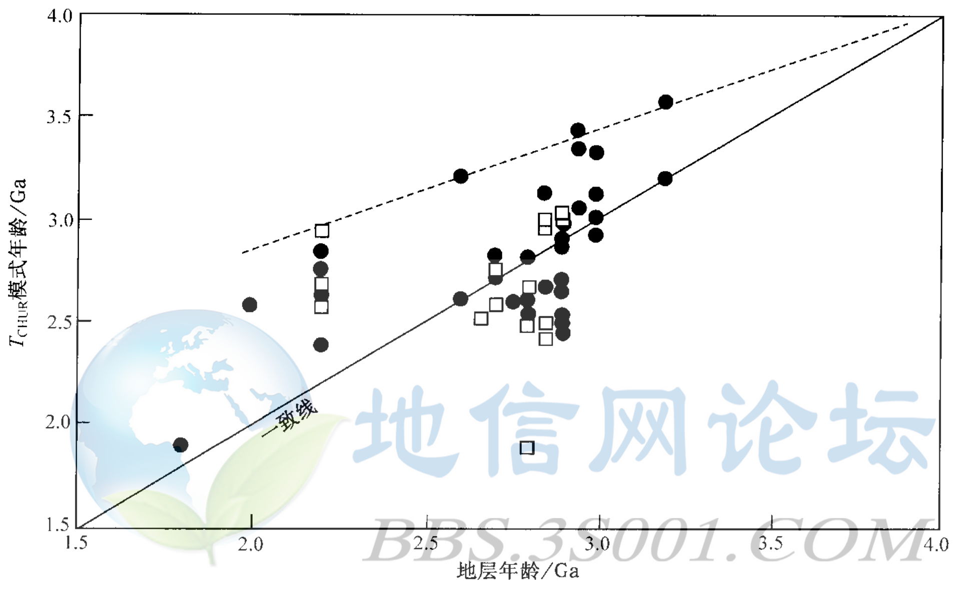


图 7-3　限制太古宙地壳增长的沉积锆石模式年龄对地层年龄图解

（据 Stevenson 和 Patchett，1990）

● Hf 的数据；□ Nd 的数据；---- 数据的上限

三、地幔亏损的 Hf-Nd 系统

Patchett 和 Tatsumoto（1980c）对先前选择分析 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的 MORB 和 OIB 样品作了 Lu/Hf 含量与 Hf 同位素测定。这些数据（Patchett 扩大了数据量，1983）表明，在洋岛玄武岩中 $^{176}Hf/^{177}Hf$ 非常紧密地平行于 $^{143}Nd/^{144}Nd$（图 7-4）。然而，MORB 样品显示了在 $^{176}Hf/^{177}Hf$ 上（大洋玄武岩总范围的 60%）比 $^{143}Nd/^{144}Nd$（仅为总范围的 30%）成比例地更大程度分布。因此，在图 7-4 中 MORB 排列比 OIB 排列接近陡三倍。Patchettt 和 Tatsumoto 将这些差别归结为：Lu/Hf 比 Sm/Nd 和 Rb/Sr 在像 MORB 这样的微量元素非常亏损的源区更强烈的分馏，因为相对于 Lu，Hf 表现出比 Nd/Sm 或 Rb/Sr 更大的不相容性。

与它们的放射成因 Hf 同位素特征（亏损源的指示）相比，许多 MORB 样品富集 Hf/Lu 比值（相应于低的 Lu/Hf）。其他不相容元素系统也见到这种相同现象，并一般认为是非常低程度熔融熔体的依次提取所致。然而在 Lu-Hf 系统中比 Sm-Nd 更为显著。Salters 和 Hart（1989）将“铪悖论”归结为 MORB 源区残留石榴子石的存在。因为 Hf 不是真正

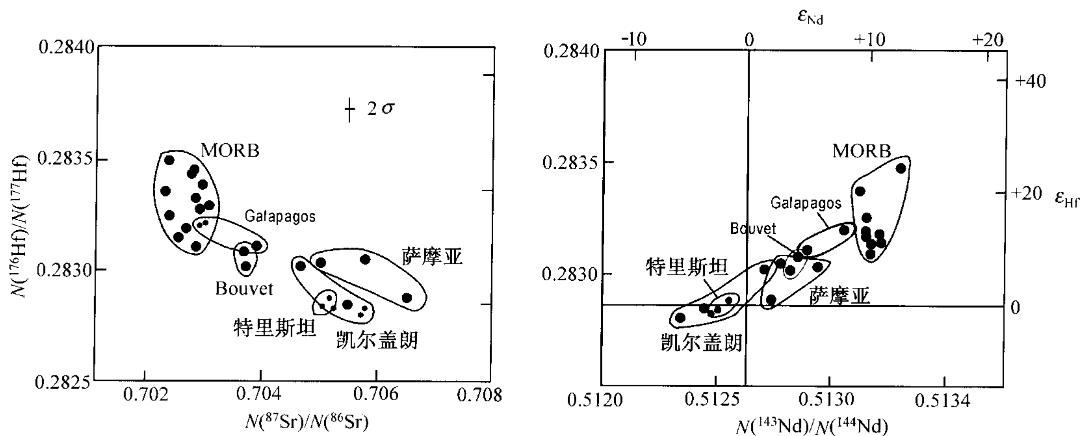


图 7-4 Hf 对 Sr、Nd 同位素图解

（据 Patchett，1983）

洋岛玄武岩（OB）表现出良好的地幔排列，但一些 Hf 在洋中脊玄武岩（MORB）中解耦

的稀土元素，其化学行为并不与重稀土一致。这由图 7-5 所示的矿物-岩浆分配系数得到说明。因此，当深度大于 80 km，在石榴子石的稳定区内当发生低程度熔融时有机会发生 Lu/Hf 比 Sm/Nd 更极端的分馏。

Salters 和 Hart（1991）认为古熔融事件中不同的石榴子石含量能解释 MORB 中 Hf-Nd 同位素系统学的部分解耦。当石榴子石从熔融事件中以残留相存在，该残留相成为高 Lu/Hf 比，因此，长时间内成为放射成因 Hf 同位素特征。另一方面，（无石榴子石）尖晶石橄榄岩的熔融残留将具较低的 Lu/Hf 比值，导致地质时间内较少的放射成因 Hf 同位素特征。Johnson 和 Beard (1993）将这两种类型的亏损地幔特征分别称为 DMMI 和 DMMII，并证明在南 Rio Grande 裂谷（美国）第三纪玄武岩的源区也代表着后一类型。他们认为，DMMI 和 DMMII 组分是由古亏损事件产生的，并且中等程度 MORB 成分由它们之间的混合产生（Beard 和 Johnson，1993）。

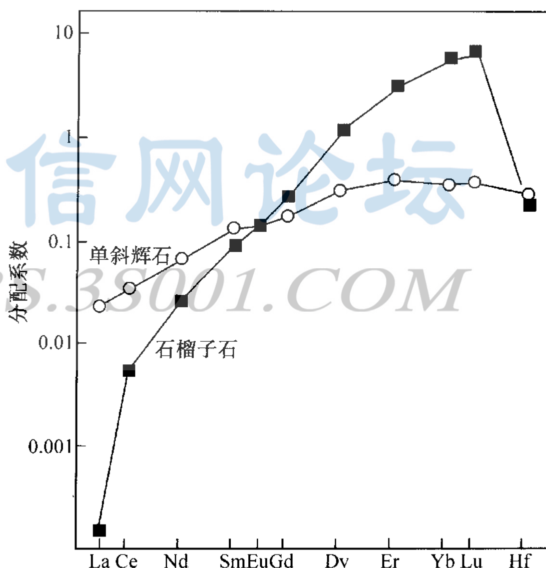


图 7-5 LREE 和 Hf 在矿物（单斜辉石、石榴子石）与金伯利岩岩浆间的分配系数

（据 Fujimaki 等，1984）

Gruau 等（1990）分析了来自南非 Onverwacht 群的 3.5 Ga 的科马提岩以查看究竟太古宙亏损地幔是否由于石榴子石分馏而显示极端范围的 Lu/Hf 亏损。他们对比了化学成分归结为地幔源中石榴子石分馏的 Al 亏损与 Al 富集的科马提岩。然而，计算出的初始

Hf 和 Nd 同位素比值指示在 Al 富集与亏损的两种类型中具类似的地幔亏损（ε 值从 0～+2）。因此，没有证据指示早期地球像来自岩浆海那样广泛的石榴子石分馏。结果该岩浆的主要元素成分被认为是在科马提岩本身熔融事件中的石榴子石分馏。

四、地幔富集的 Hf-Nd 系统

Lu/Hf 能经历相对于 Sm/Nd 更强烈分馏的另一地质环境是沉积系统。Patchett 等（1984）对不同的海洋沉积物将 Lu/Hf 比对 Sm/Nd 比作图（图 7-6）。而在大多数分析样品中$^{147}Sm/^{144}Nd$ 基本恒定在大约 0.12～0.14，$^{176}Lu/^{177}Hf$ 在砂岩与粘土岩间强烈分馏。Patchett 等将这种分馏归结为对锆石相 Hf 强烈的亲和性，因为它抗机械和化学风化便变得在砂级沉积物中富集。Hf 相应地在细粒粘土部分中亏损。

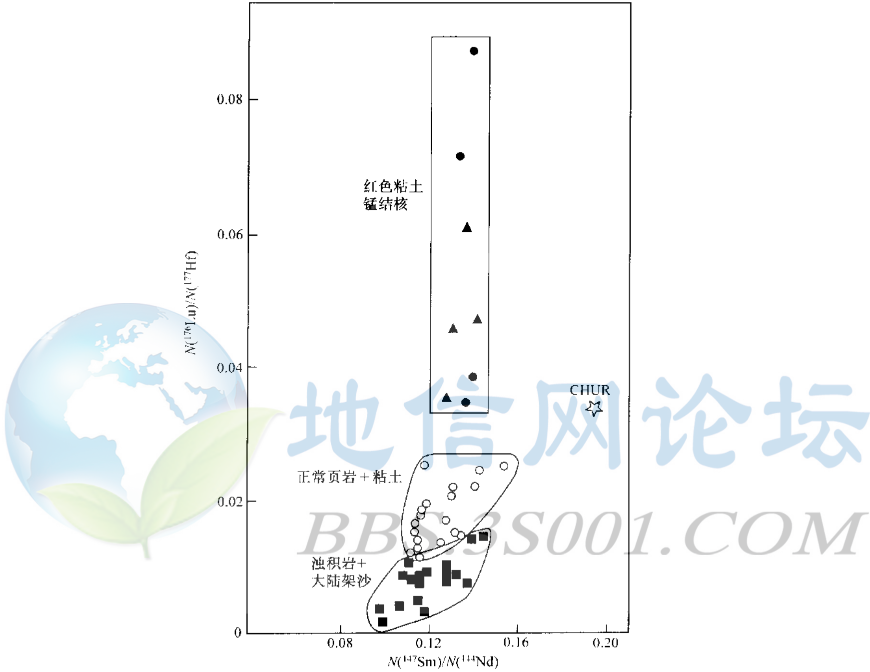


图 7-6　不同类型沉积物中 Lu/Hf 对 Sm/Nd 比值图解

（据 Patchett 等，1984）

表示 Lu/Hf 上大的分馏并不伴随 Sm/Nd 上的明显变化

相反，稀土元素，包括 Lu，或者是分散于造岩矿物中或相对集中于像褐帘石、磷灰石、独居石和榍石这类的易蚀变的副矿物中，因此，富集于细粒部分并被吸附于粘土颗粒与有机物上。海洋沉积物根据颗粒大小的分选作用（图 7-7）便在大陆架和大陆斜坡上产生了低 Lu/Hf 的砂和浊积岩、中等 Lu/Hf 比的页岩与粘土岩及大陆沉积物缺少的深海中非常高 Lu/Hf 比值的红色粘土与 Mn 结核。

Patchett 等（1984）指出，不同海洋沉积物库中的 Lu/Hf 分馏在证实沉积物再循环进入到地幔中的范围可能是重要的。如果消减沉积物具与总地壳相同的成分要证明究竟大陆在地质时间内是否已经增长或者究竟它们的质量是否保持不变便是困难的。然而，如果消减沉积物相对总地壳 Lu/Hf 比值分馏了，那么便在地质时间内得到此输入的地幔库应发展成明显不同的 Hf 同位素成分。

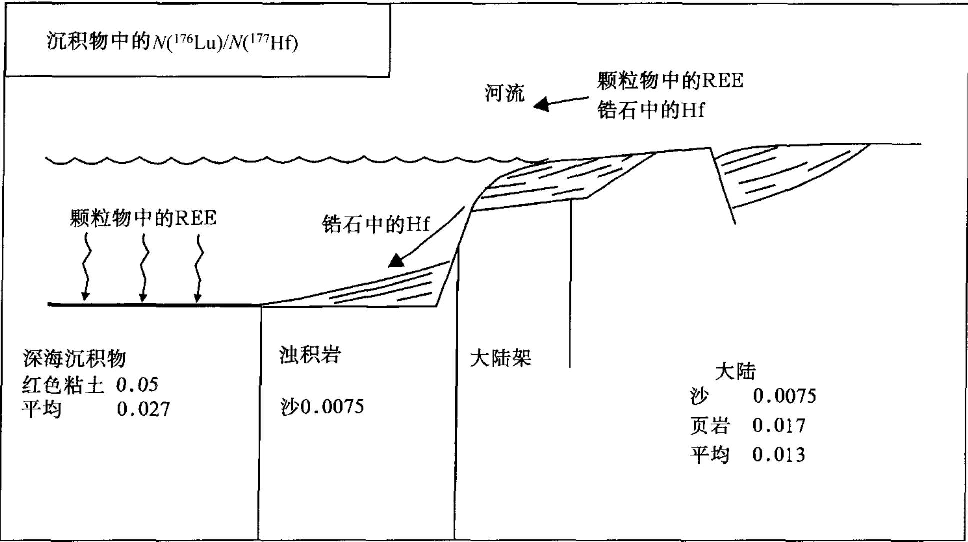


图 7-7 被动大陆边缘（大西洋型）截面示意图

（据 Patchett 等，1984）

说明了砂、页岩与深海沉积物间$^{176}Lu/^{177}Hf$比值的分馏

Patchett 等计算了地幔库 2 Ga 在接受不同特征的消减沉积物后的 Hf 和 Nd 同位素成分（图 7-8）。他们演示了任一消减的单一类型沉积物（如红粘土、平均深海沉积物或浊

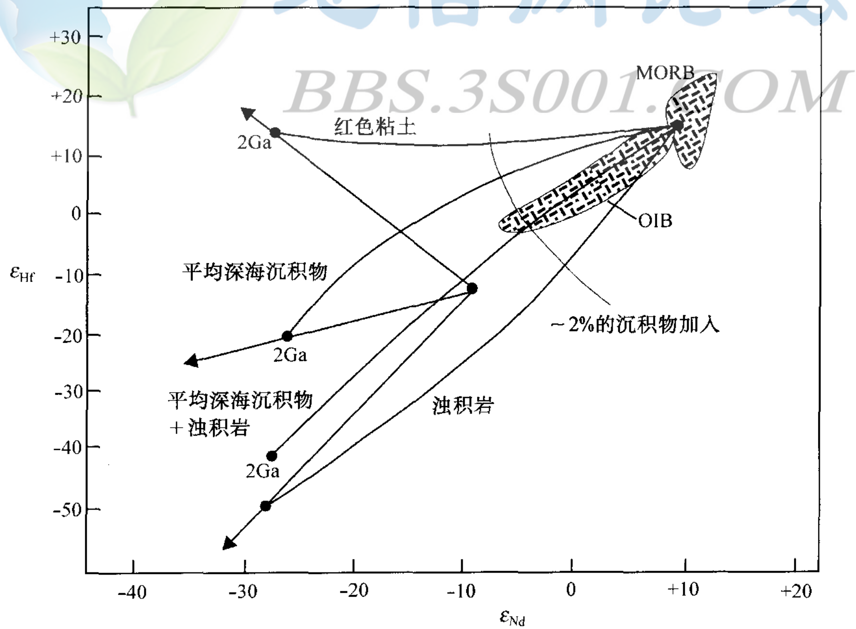


图 7-8 ε_{Hf}对ε_{Nd}图解

（据 Patchett 等，1984）

表示相对于各种沉积物(红色粘土、平均深海沉积物、浊积岩及浊积岩与深海沉积物的独特混合)再循环进入地幔混合模式的 MORB 和 OIB 数据

积岩）在地幔中存留 2 Ga 后将得到明显不同的同位素成分。如果洋岛玄武岩（OIB）排列是亏损地幔与老的消减沉积物间的混合，它便遵循着在 OIB 源中要求规则地与可预测比例的深海和浊积沉积物混合产生 Hf 与 Nd 之间的强正相关。最富集的此类源区（如特里斯坦达库尼亚群岛）将要求在它们的地幔源中含有大约 2% 的这类沉积物混合。

Patchett 等认为，现今一些岛弧（如安的列斯（Antilles）和班达海（Banda））几乎是大量的消减陆源沉积物，而在其他一些弧中只有年轻的贫锆的基性火山岩物质可再循环进入地幔。如果过去的消减带与现今的一样是非均一的，便通过在地幔中消减物质的混合来产生 OIB 的 Hf-Nd 同位素相关。这种混合也在产生这种排列的 OIB 源中将消除极不均一性。因此，Patchett 等认为进入地幔的大陆碎屑的消减并不是地幔再循环的主要形式。

Salters 和 Hart（1991）为了建立由 Zindler 和 Hart（1986）提出的端员组分的位置以解释地幔同位素系统学对 OIB 样品给出了另外的数据。这些结果（图 7-9）证实 EMI 和 EMII 是强烈共线的。另一方面，在主趋势下的 HIMU 孤立表明了与 DMMII 组分间可能的联系，Johnson 和 Beard（1993）将其归结为古亏损尖晶石橄榄岩。因此，HIMU 特征可能代表着再循环的浅部海洋岩石圈。

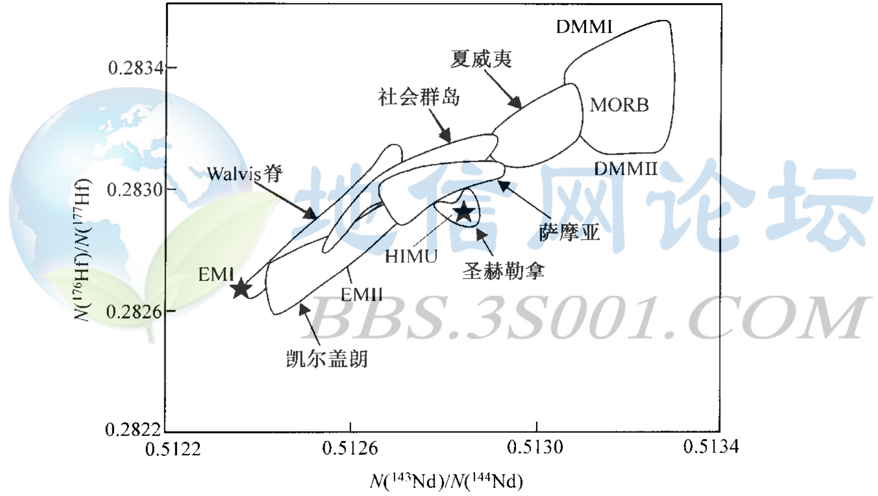


图 7-9　海洋火山岩的 Hf-Nd 同位素图

（据 Salters 和 Hart，1991 修改）

说明地球化学上重要的洋岛区及估计的端员成分

为了证实 Patchett 等（1984）的理论模式，岛弧玄武岩提供了监视实际上再循环进入到地幔中的物质成分的一种手段。White 和 Patchett（1984）对亏损和富集源岛弧玄武岩（IAB）取样提供的 Hf-Nd 同位素数据（图 7-10 中的实心符号），表明现今被消减进入到地幔中的古老沉积物具合适的 Hf-Nd 系统来解释洋岛玄武岩（OIB）岩浆的成分。这可能意味着图 7-7 中非极端的沉积物类型混合就可容易地解释 OIB 源区成分。然而，像纯深海沉积物这样的极端沉积物性质并不与 Hf 数据一致。因此，这看起来将深海沉积物排除了作为 OIB 中 EMI 组分的惟一源。

产生富集 OIB 源的另一种机制是大陆岩石圈的沉没（Zindler 等，1986）。后一类型库可以来自白榴石山的火山岩为代表，在图 7-10 中，它也沿着与 OIB 排列相同的轨迹排列。

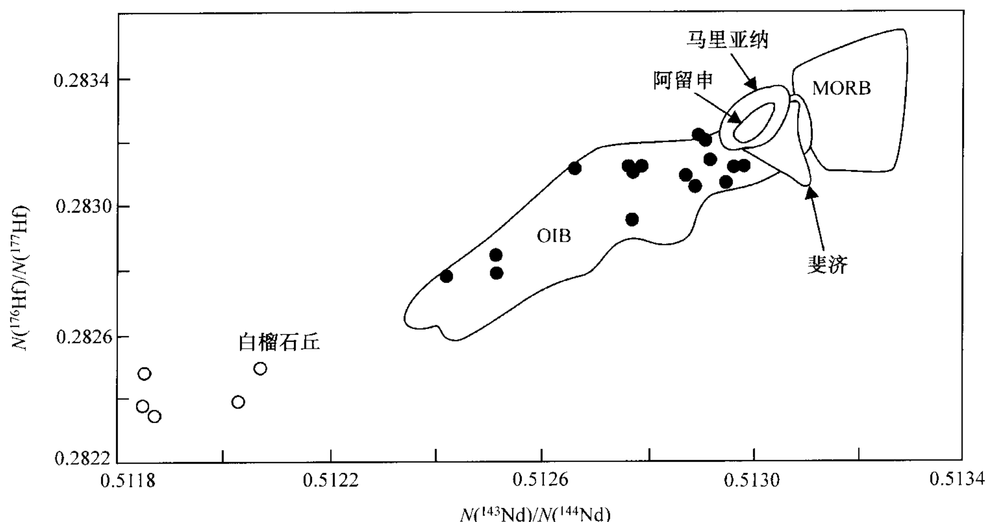


图 7-10 相对于图 7-7 中 OIB 和 MORB 排列各种类型岩浆的 Hf-Nd 同位素图解

（据 Salters 和 Hart，1991）

命名区为具亏损特征的弧；● 富集型岛弧玄武岩；○ 白榴石丘火山岩

EMI 组分最有可能是由大陆岩石圈的沉没产生。相反，EMII 最好由沉积物消减加以解释。因为这些组分在 Hf-Nd 同位素图上大致是共线的，产生这些富集源成分的过程对 Sm/Nd 和 Lu/Hf 分馏必定具类似的效应。

第二节 La-Ce 和 La-Ba 系统

^{138}La 表现出分支衰变，通过 β 衰变成为 ^{138}Ce，通过电子捕获成为 ^{138}Ba。La-Ce 衰变图是一潜在有用的同位素示踪体，而 La-Ba 衰变图可成为有用的地质年代计，但它们的应用由于其母体同位素的低丰度（天然镧的 0.089%）和其非常长的半衰期（在两个分支中总体超过 100 Ga）一直大受阻碍。然而，两种方法近来已被应用到地质问题中。

自 1970 年以来对 β/电子捕获衰变常数比的计数测定接近 0.51。近来对无水氧化镧的两个计数实验分别得到 2.29×10^{-12} 和 $2.22\times10^{-12}\,a^{-1}$ 的 β 衰变常数平均值（Sato 等，1981；Norman 等，1983）。La-Ce 系统是应用到地质学中此两个方法中的第一个，但因为 La-Ba 的情况更简单，首先讨论 La-Ba 法。

一、La-Ba 地质年代学

^{138}Ba 是 ^{138}La 电子捕获衰变的子体，也是钡最丰富的同位素，在该天然元素中占 88%。因此，根据母体核素的低丰度，^{138}Ba 丰度的明显变化仅出现于富 REE 且贫 Ba 的矿物中。Nakai 等（1986）对来自前寒武纪岩石的绿帘石、褐帘石和榍石首次作了地质测定（图 7-11）。Nakai 等将 ^{138}Ba/^{137}Ba 得到如下的衰变方程：

$$\frac{^{138}\mathrm{Ba}}{^{137}\mathrm{Ba}}=\left(\frac{^{138}\mathrm{Ba}}{^{137}\mathrm{Ba}}\right)_I+\frac{^{138}\mathrm{La}}{^{137}\mathrm{Ba}}\cdot\frac{\lambda_{E\cdot C}}{\lambda_{\mathrm{total}}}\left(e^{\lambda_{\mathrm{total}}t}-1\right) \qquad (7-3)$$

Ba 同位素分析标准化至 ^{136}Ba/^{137}Ba 等于 0.6996。

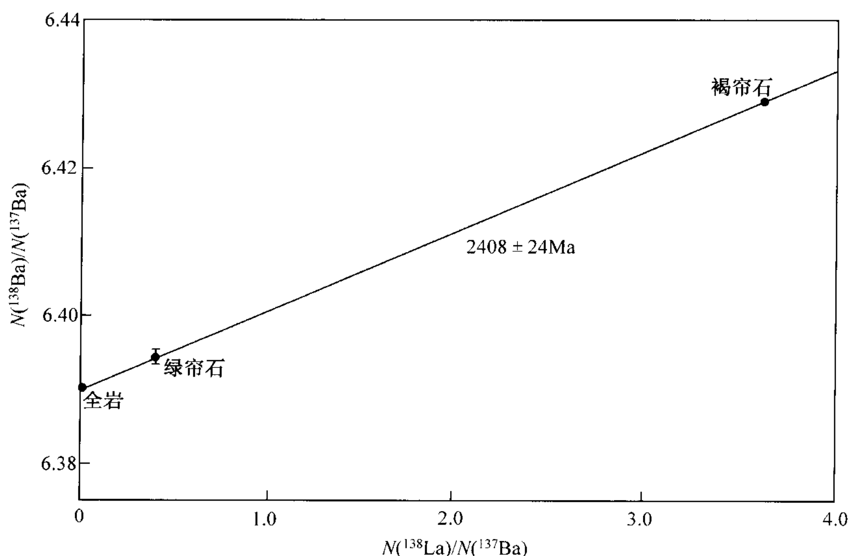


图 7-11 西格林兰 Amitsoq 片麻岩的 La-Ba 等时线图解

（据 Nakai 等，1986）

等时线年龄为 2408 ± 24 Ma，它确定的是变质事件年龄，而不是岩石形成年龄；63897 的初始比值在全岩中是不变的

Nakai 等发现所有分析的全岩样品具 6.3897 误差范围内的初始^{138}Ba/^{137}Ba 比值，是由于所有这类物质具有非常低的^{138}La/^{137}Ba 比值所致。因为全岩系统的 Ba 同位素比值在地质时间内有效不变，La-Ba 矿物件年龄能简单地根据一个或更多富 La 矿物分析得出。利用 Sato 和 Hirose（1981）测定的 $4.44\times10^{-12}a^{-1}$电子捕获衰变常数，Nakai 等获得了来自 Mustikkamaki（芬兰）一个伟晶岩和来自西格陵兰 Amitsoq 片麻岩很好吻合的 La-Ba 与 Sm-Nd 年龄。

二、La-Ce 地质年代学

La 电子捕获衰变分支计数与地质测定间的相当和谐并没有与 β 衰变到铈的分支衰变相伴。该分支被大得多的分析问题所困扰，但有更多的地质应用。Tanaka 和 Masuda（1982）测定了第一条 La-Ce 等时线，将^{138}Ce 比上^{142}Ce 并标准化至^{136}Ce/^{142}Ce 比值等于 0.0172。衰变方程是

$$\frac{^{138}\mathrm{Ce}}{^{142}\mathrm{Ce}} = \left(\frac{^{138}\mathrm{Ce}}{^{142}\mathrm{Ce}}\right)_I + \frac{^{138}\mathrm{La}}{^{142}\mathrm{Ce}} \cdot \frac{\lambda_\beta}{\lambda_{\mathrm{total}}}(e^{\lambda_{\mathrm{total}}t} - 1) \tag{7-4}$$

因为两个分支衰变的半衰期是如此之长，以致相互几乎没有影响。例如，简化方程成

$$\frac{^{138}\mathrm{Ce}}{^{142}\mathrm{Ce}} = \left(\frac{^{138}\mathrm{Ce}}{^{142}\mathrm{Ce}}\right)_I + \frac{^{138}\mathrm{La}}{^{142}\mathrm{Ce}}(e^{\lambda t_\beta} - 1) \tag{7-5}$$

仅引起年龄上 0.5% 的过高估计。

在 Ce 同位素分析中进一步遇到的两个问题。一是^{140}Ce 峰相对于小的^{136}Ce 和^{138}Ce 峰极大（如^{140}Ce/^{136}Ce = 464.65）。^{140}Ce 离子束与真空系统中气体分子的碰撞引起对小峰必须校正其影响的低质量（down-mass）峰拖尾。

第二个主要问题是^{138}Ba在^{138}Ce上的同量异位素干扰。^{138}Ba比任何其他天然Ba同位素高6倍，可用来监测Ba的干扰。因此，对^{138}Ba（即使是接近0）的任何干扰校正将使探测器的噪声放大6倍。解决此问题的途径是以氧化铈（CeO^+）的形式分析Ce。因为钡是二价的，非常不利于BaO^+形式的存在。因此，如果所有Ba水平由好的化学分离保持在低的水平，Ba的干扰可视为0而不作校正。以氧化物形式分析Ce引入其他的同量异位素干扰问题，但这可容易由好的化学分离加以克服。

Tanaka和Masuda（1982）试图测定由布什维尔德深成岩体分离出的矿物年龄，但由于La与Ce之间的地质相似相性，只得到有限范围的La/Ce比值且等时线有巨大的分析误差。Masuda等（1988）进一步作了等时线测定。然而，使用的是由Sato和Hirose（1981）获得的$2.29\times10^{-12}a^{-1}$的β衰变常数。La-Ce等时线给出超出Sm-Nd方法误差的老年龄。如果Sm-Nd数据作为年龄，那么La-Ce等时线斜率可用来测定地质衰变常数。使用布什维尔德的结果和芬兰两个伟晶岩的矿物等时线（图7-12），Masuda等计算的平均β衰变常数为$2.77\times10^{-12}a^{-1}$，大约比计数测定值高20%。

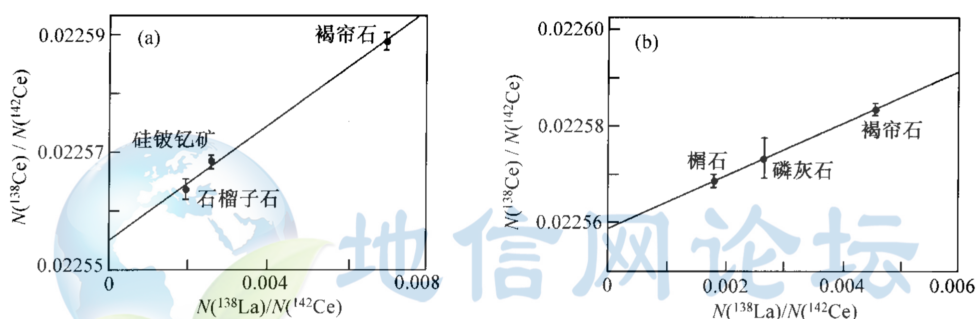


图7-12 芬兰Lavbole（a）与Mustikkamaki伟晶岩的La-Ce等时线图解

（据Masuda等，1988）

结合Sm-Nd数据，它们说明La的β衰变常数分别为$2.70\pm0.25\times10^{-12}a^{-1}$、$2.93\times10^{-12}a^{-1}$

为了对La的β衰变常数作进一步的地质限制，Dickin（1987a）测定了苏格兰西北刘易斯（Lewisian）片麻岩全岩的La-Ce等时线。将^{138}Ce比上^{136}Ce，因为这可得到更易于管理的同位素比值，但对应的标准化因子要分馏校正。一般认为，全岩的REE系统比矿物系统对于校正衰变常数更优，因为前者对变质重启动具更大的抵抗性。原始样品包括两个基性麻粒岩和四个中到酸性的麻粒岩，使用Sato和Hirose（1981）的衰变常数，2.99 Ga的La-Ce等时线年龄与其2.91 Ga的Sm-Nd年龄相吻合。

然而，进一步对刘易斯片麻岩Sm-Nd系统学的研究表明，Dickin（1987a）分析的样品由具不同地质历史的两套样品构成。基性片麻岩保持着2.9 Ga的地壳形成年龄，而中到酸性片麻岩全岩在2.60 Ga时受到麻粒岩相变质作用而重启动。使用Sato和Hirose的衰变常数，四个中到酸性的麻粒岩得到与该岩套Sm-Nd结果相吻合的2.65 ± 0.3 Ga（2σ）的La-Ce年龄。单独对基性麻粒岩不能计算出有意义的La-Ce年龄。

La的β衰变常数的最近地质测定(Makishima等,1993)也支持了Sato和Hirose的值。对西澳大利亚太古宙花岗岩所作的两个La-Ce矿物等时线测定,得出大致与锆石U-Pb及Rb-Sr矿物等时线一致的年龄。Sm-Nd矿物套也得出其他方法误差范围内的年龄,但由于

较大的 MSWD 值具较高的误差。使用衰变常数 $2.29\times10^{-12}a^{-1}$,花岗岩的 La-Ce 矿物年龄为 2.76±0.41 和 2.69±0.38 Ga,它们与分别为 2.665 和 2.692 Ga 的 U-Pb 年龄相吻合。

三、Ce 同位素地球化学

因为 La 和 Ce 都是轻稀土元素（LREE），Ce 同位素数据构成了地质库时间积分的 LREE 富集或亏损的示踪体。类似地，Nd 同位素数据是中稀土元素间时间积分的示踪体。因此，Ce 和 Nd 同位素数据相结合提供了地幔或地壳复杂地质库的时间积分轻到中 REE 演化的独到控制。它们一起可构成一种有力的成岩研究工具。

Dickin（1987b）提供了来自大西洋、太平洋和印度洋的 8 个洋岛玄武岩（OIB）的 Ce 同位素分析结果。当将这些分析结果与已发表的 Nd 同位素分析结果一起作图，形成了一条位于 Shimizu 等（1984）陨石全球点误差内的线性排列。该“地幔排列”的线性是因为在地幔演化过程中 REE 的一致性行为。

随后，Tanaka 等（1987）报道了另外 11 个洋岛、洋中脊和岛弧玄武岩的 Ce 同位素数据（图 7-13）。这些数据的主体与 Dickin（1987b）的数据非常一致，但 3 个样品位于 Dickin（1988）计算的最佳地幔排列拟合线之外。Tanaka 等（1987，1988）将这些离群点归结为 La-Ce 和 Sm-Nd 系统在亏损上地幔的演化中不一致的行为所致。然而，在 Ce 异常样品中 Nd、Sr、Pb 同位素系统完全正常，导致 Dickin（1988）提出可能是较大的分析误

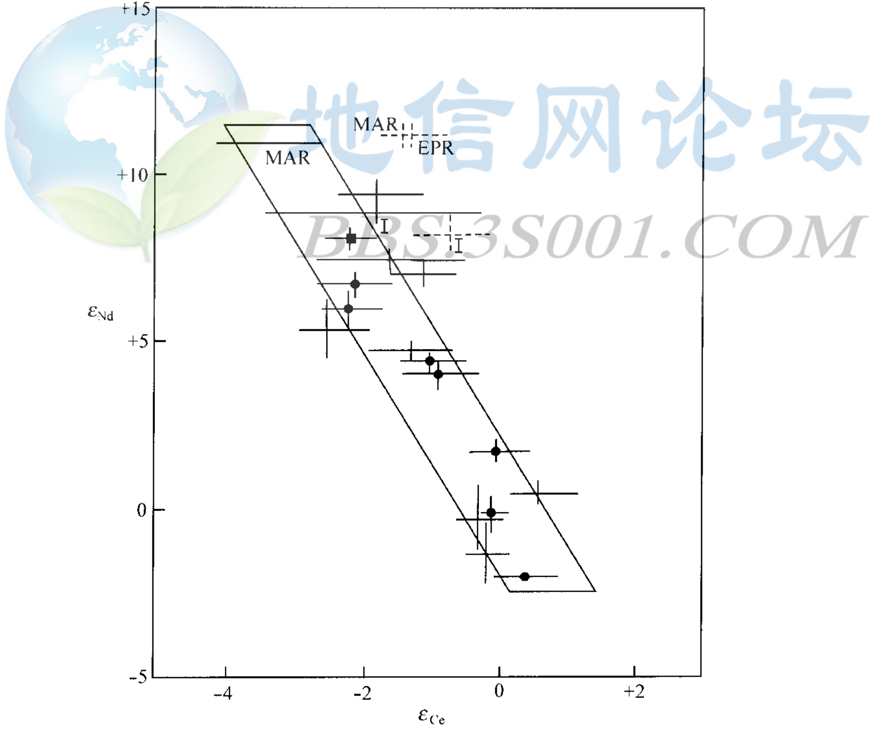


图 7-13　基性熔岩的 ε_{Nd}对 ε_{Ce}（与全球同位素组成的万分偏差）图解

（据 Dickin，1988）

误差棒代表 2 倍标准偏差的内部分析精度；● 用于计算地幔最佳排列的 OIB 样品，其宽度由平均 Ce 同位素内部误差限定，■ 相对于计算出的 60 Ma 全球值的 60 Ma 斯凯(Skye)高原熔岩；虚误差线棒指样品内部误差棒并不与 OIB 地幔排列重合

差所致。相反，Makisima 和 Masuda（1994）发现了 MORB 中高的 ε_{Ce}，并排除了 Tanaka 等（1987）的低值。

因为沿镧系化学性质的逐渐变化，大量岩石库的球粒陨石标准化 REE 模式趋于形成大致线性的分布型式。Tanaka 等（1987）考虑一组起始于全球同位素组成经历了 Ce 和 Nd 同位素演化的理想岩群的行为。如果这些岩石全都具有线性的稀土分布型式，那么它们的 Ce-Nd 同位素组成必定位于其斜率是仅为母体核素相对衰变常数的函数的线性排列上，与年龄无关。理想地，如果这类岩套分析 Ce 和 Nd 同位素成分，无须知道任何年龄或浓度信息就能计算出相对衰变常数。

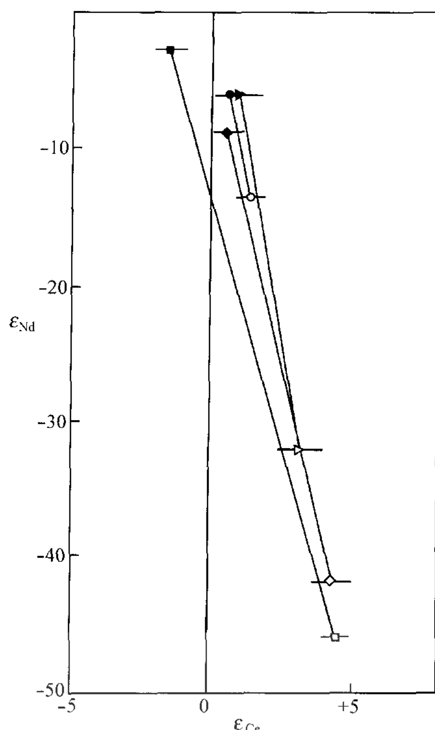


图 7-14　太古宙深成岩的 ε_{Nd}对 ε_{Ce}图解（据 Tanaka 等，1987）说明其初始比值（实心符号）比现今成分（空心符号）更为离散

Tanaka 等在实际中试图应用该模式，并通过分析来自世界具大约线性 REE 分布型式的 4 个不相关的大陆岩石的分析决定出 La 的 β 衰变常数。见到了几乎理想的线性排列，但不幸的是这必定是巧合，因为这些样品计算出的初始比值实际上比它们现今的成分更为离散（图 7-14）。因此，这种特别数据的线性是巧合的，其斜率不能用来测定 β 衰变常数。此概念可能注定还处于理论构筑中，因为测定衰变常数的主要困难并不是 La/Ce 比值的测定，而是 Ce 同位素比值本身。

Dickin 等（1987）将 Ce 和 Nd 同位素数据的结合作为工具来研究大陆岩浆地壳污染过程中的混合关系。来自苏格兰西北斯凯（Skye）的 12 个第三系火成岩分析了 Ce 同位素组成。这些与根据分析的地壳端员的理论混合模式进行了对比。Ce 对 Nd 同位素图（图 7-15）具评价所分析熔岩不同混合模式的优点。这可直接排除奥长花岗质混合线作为相关的成岩模式。然而，这些数据容许更精细地测试岩浆混合中涉及到的端员。

通过使用所选地壳端员的 Ce 同位素成分，在 Ce 同位素对 1/Ce 和 La/Ce 图上所分析的产物熔岩可投出线性混合线而得到污染前幔源先驱的模式元素成分。通过对 Sm/Nd 数据的相同方法计算，对每一先驱的全部模式轻 REE 型式便可确定出来。这些模式型式（虚线）在图 7-16 中与各种同位素成分有效未被污染（实线）熔岩的 REE 型式作了对比。以这种方法有可能说明花岗质岩席端员比中性英云闪长质端员能更好地解释被污染熔岩的同位素成分。

Ce 和 Nd 同位素相结合能用于研究混合过程的另一代表环境是海洋。Tanaka 等（1986）和 Amakawa 等（1991）提供了大西洋和太平洋锰结核的 Ce-Nd 同位素数据。这些同位素比值被认为锰结核增长的海水成分的指示。根据 Nd 和 Sr 同位素数据，Ce-Nd 数据预期反映大陆与进入大洋系统的热液流体间的混合。然而，这些数据并没有位于合理的 MORB 与大陆端员间的单一混合线上（图 7-17）。

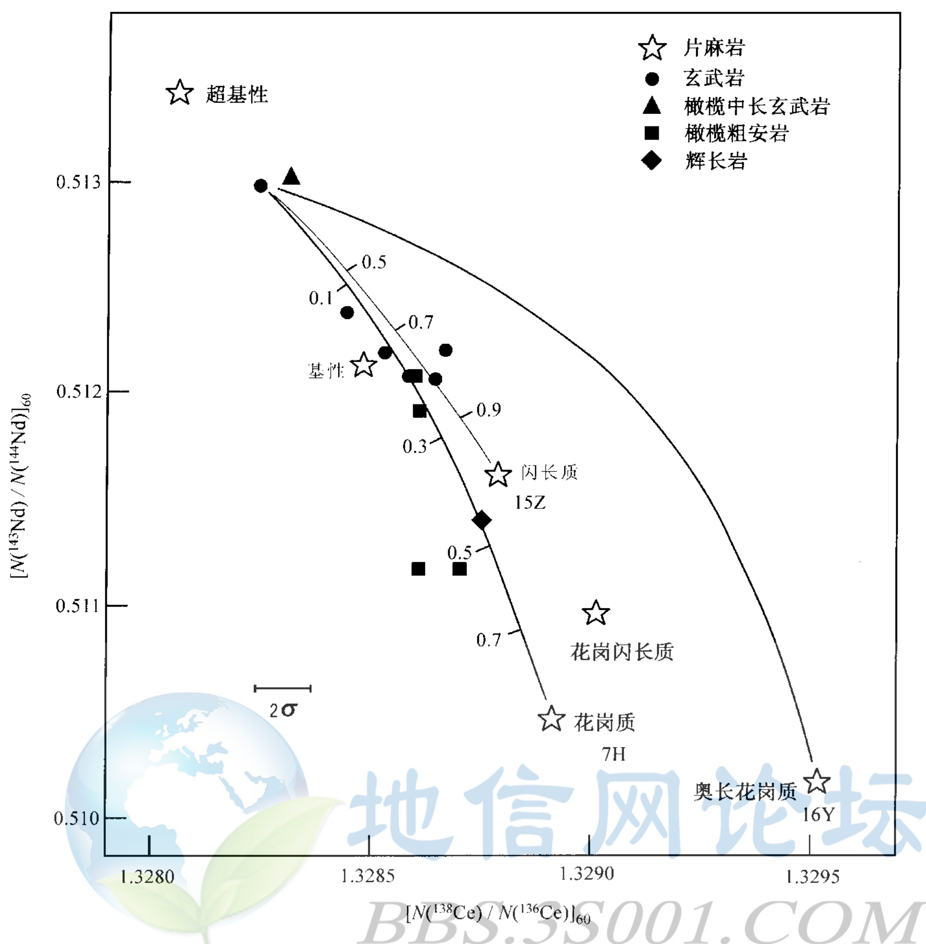


图 7-15　60 Ma 前斯凯(Skye)岛熔岩相对于太古宙基底片麻岩的 Nd 对 Ce 的初始位素组成图解（据 Dickin 等，1987）

被污染的熔岩组成的分布排除了幔源与奥长花岗质地壳熔体的混合作用

Tanaka 等和 Elderfield（1992）将此行为归结为海水中 Ce（大约 100 a）相对于 Nd（大约 500 a）更短的滞留时间。这种行为引起了两源间有效混合线具比预期的更缓的斜率。例如，太平洋以热液流入为主，而大西洋是大陆汇流为主。假定海洋系统大约 1000 a 的混合时间，Nd 比 Ce 在两个大洋间经历了更好的均匀化，如图 7-17 所示。Amakawa 等（1992）根据 MORB 的 ε_{Ce}（−1.3）值，驳斥了此解释。

第三节　K-Ca 系统

K-Ca 对实际上是第一个被提出作为花岗岩成因的地球化学示踪体的同位素系统（Holmes，1932）。然而，这是根据钾的主要同位素^{41}K 是放射性核素的假定（所幸的是这并不是真实情况否则地球已被此热熔化）。当认识到^{40}K 实际上是放射性核素时，进行 K-Ca 系统的想法才被放弃，因为预期放射成因^{40}Ca 将被大量的非放射成因^{40}Ca 组分掩盖掉。随着现代高精度质谱计的发展，该法最终才成为可能，但还没有得到广泛应用。

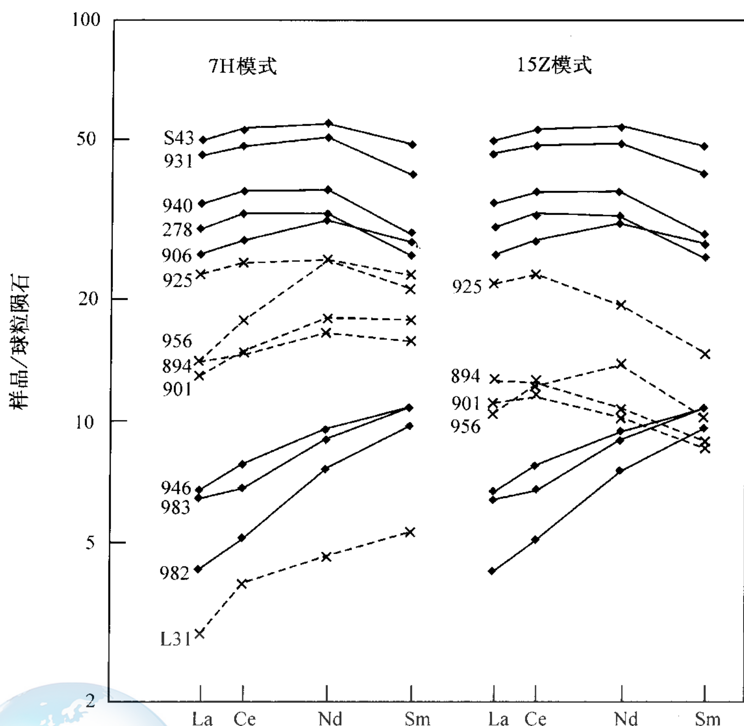


图 7-16　同位素上未污染熔岩（实线）的 LREE 型式与污染熔岩（虚线）幔源先驱模式 LREE 型式的对比

（据 Dickin 等，1987）

对于两个熔岩类型 7H 模式得到更一致的型式

Russell 等（1978）利用 Ca 同位素分析来研究取决于质量的分馏过程，但 Marshall 和 DePaolo（1982）作出了该方法的首次地质年代学应用。因为在 Ca 不同的核素质量间巨大的相对差，同位素比值必须利用比简单线性规则更为复杂的程序来校正天然与仪器的质量分馏。实际上，在上述两个研究中采用指数质量分馏校正。Marshall 和 DePaolo 提出他们的 Ca 同位数据以$^{40}Ca/^{42}Ca$，校正到非放射成因$^{42}Ca/^{44}Ca$ 比为 0.31221。

Russell 等（1978）与 Marshall 和 DePaolo（1982）分析了各种陨石、月球样品及幔源物质。当处于 1.3 Ga 和 4.6 Ga 前在各时间的年龄校正得到初始 Ca 同位素比值时，所有的测定都位于$^{40}Ca/^{42}Ca$ 为 151.016 的分析误差内。这昭示我们，因为非常低的 K/Ca 比值，地幔显示了随时间可以忽略的放射成因 Ca 的增长。

不用原始同位素比值，Ca 同位素成分可以 ε 单位（与地幔组成的万分偏差）来报告。然而比起必要性来说，这是更为方便的，因为随时间地幔库的 Ca 同位素演化为 0。相反，花岗岩质的地壳库具 5～10 的高 K/Ca 比值，可显示出随时间明显的^{40}Ca 增长。对于老于 1 Ga 的库可产生地幔值误差外的同位素比值（图 7-18）。与地球年龄相比，由于^{40}K 相对短的半衰期，在此图上同位素增长线为曲线。

记住^{40}K 的分支衰变，我们可代入一般衰变方程（1－10）导出如下的 K-Ca 系统等时线方程：

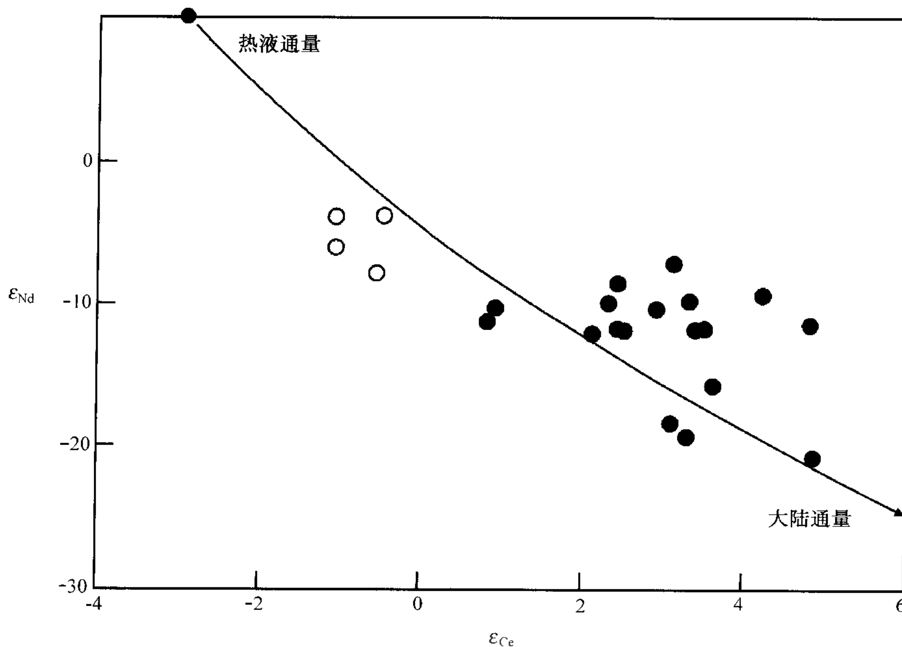


图 7-17　太平洋（○）和大西洋（●）锰结核相对于 MORB 与大陆通量间的简单混合线的 ε_{Nd} 对 ε_{Ce} 图解

（据 Elderfield，1992）

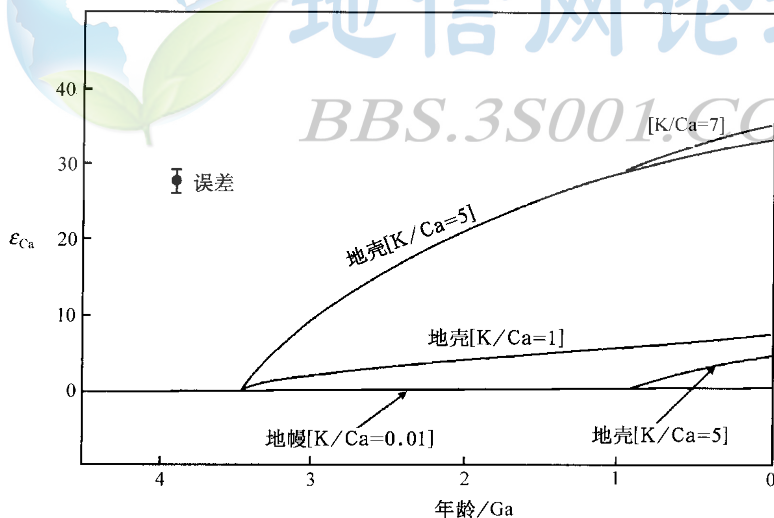


图 7-18　依据 ε 单位（与恒定地幔成分的万分偏差）表示的 Ca 同位素随时间演化图解

（据 Marshall 和 DePaolo，1982）

增长线表示中地壳（K/Ca = 1）和花岗质地壳（K/Ca = 5）

$$\frac{^{40}\mathrm{Ca}}{^{42}\mathrm{Ca}} = \left(\frac{^{40}\mathrm{Ca}}{^{42}\mathrm{Ca}}\right)_I + \frac{^{40}\mathrm{K}}{^{42}\mathrm{Ca}} \cdot \frac{\lambda_\beta}{\lambda_{\mathrm{total}}}(e^{\lambda_{\mathrm{total}}} - 1) \tag{7-6}$$

β 衰变对总衰变的分支比为 0.8952，且总衰变常数为 $5.543 \times 10^{-10}\mathrm{a}^{-1}$。

Marshall 和 DePaolo 通过分析来自科罗拉多 Pikes Peak 岩基所分离出的一小套矿物测

试了作为定年工具的 K-Ca 系统。斜长石、全岩、钾长石和黑云母构成等时线排列（图 7-19），其斜率得到的年龄为 1041 ± 32 Ma（2σ）。它在对该总体未变质深成岩体的其他年龄测定的误差内。Pikes Peak 岩基的初始比值（151.024）位于地幔值的误差内。

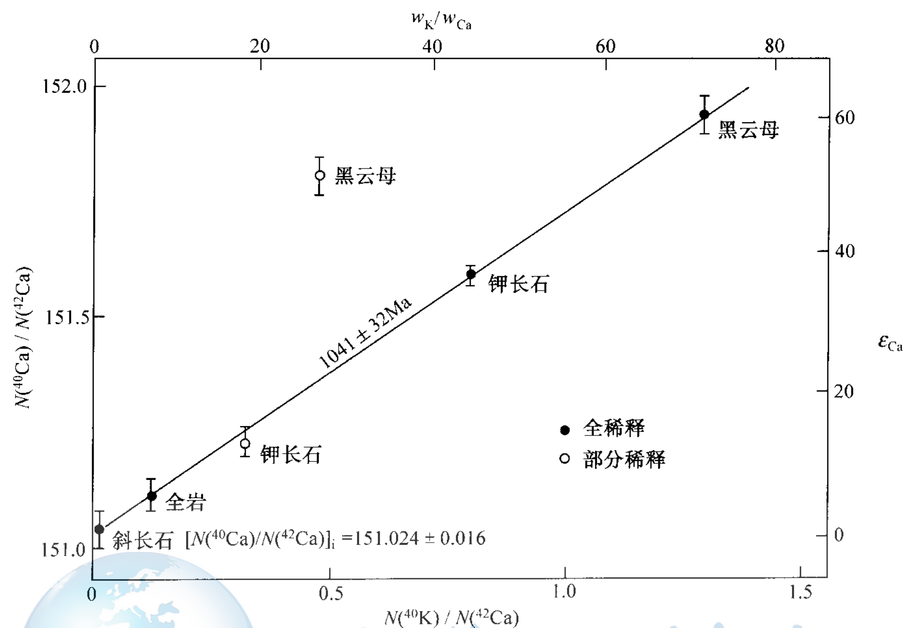


图 7-19 美国 Pikes Peak 岩基中分离出的单矿物 K-Ca 等时线图解

（据 Marshall 和 DePaolo，1982）

错误结果来自加稀释剂部分（○）而不是全溶样（●）

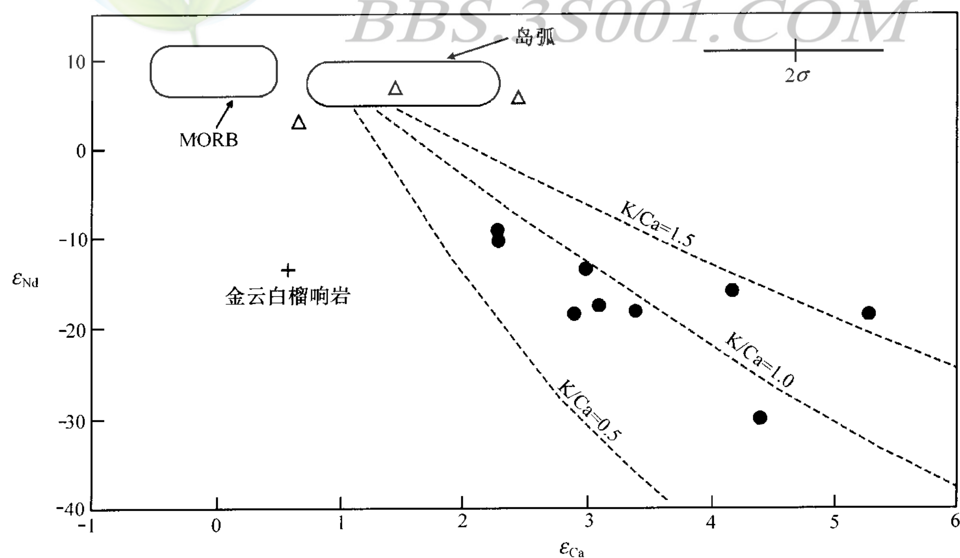


图 7-20 相对于岛弧火山岩和洋中脊玄武岩（MORB）侵入到年轻基底（△）和老基底（●）中的新生代花岗岩类的 ε_{Nd} 对 ε_{Ca} 图解

（据 Marshall 和 DePaolo，1989）

曲线表示 $^{147}Sm/^{144}Nd=0.1$ 的基底模式 K/Ca 比值

Marshall 和 DePaolo 将这些深成岩的 $\varepsilon_{Ca}-\varepsilon_{Nd}$成分与图 7-20 曲线所示的地壳演化模式作了对比。如果地壳的$^{147}Sm/^{144}Nd$ 为 0.1（使用科罗拉多基底已知 Nd 同位素特征所测定的），Ca-Nd 同位素演化线根据不同的地壳 K/Ca 比值绘制。如果我们假定花岗岩总体是地壳熔融，那么在图 7-20 中的数据意味着源区大约为 1 的 K/Ca 比值。然而，这高于全部地壳的大多数估计值。因此，更可能的解释是 ε_{Ca}值通过地壳最可熔组分的优先提取在熔融过程中发生的分馏。对成岩模拟这些限制的使用表明，Ca 同位素作为壳-幔混合的示踪体是有前景的，并在未来可能发现更多的用途。



第八章　U 系 定 年

铀和钍衰变系列中的中间核素与它们的母体相比具非常短的半衰期，并且在 Pb 同位素定年法中通常忽略掉。然而，它们短的半衰期使得这些核素可用于由放射性碳法太老以致不能很好分辨和长半衰期的衰变又太年轻也不能很好分辨的更新世地质事件的定年。U 系核素可填充这定年空隙（图 8-1），测定类似于它们半衰期的年龄是最有用的。

使它们与其他定年法分开的 U 系核素的显著特征是放射性子体也具有放射性。因此，在几百万年内没有扰动的含铀系统中，在 U 和 Th 衰变链中，在连续的母体与子体间建立起“久期”平衡，因此，链中每个子体核素的衰变速率（或“活度”）等于母体的衰变速率：

$$活度 = \lambda_0 n_0 = \lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = \lambda_N n_N \qquad (8-1)$$

式中：λ_0、n_0 分别是初始母体的衰变常数和原子数；λ_1、n_1 分别是第一个子体的衰变常数和原子数，依此类推。它遵守每一个核素的丰度将直接与它的半衰期成正比（即与其衰变常数成反比）。衰变链的有关部分如图 1-5 所示。

图 8-1　铀系三个衰变链内不同核素应用的定年范围图解

（据 Potts，1987）

在侵蚀、沉积、熔融或结晶这类的地质过程中，衰变系列中的不同核素由于它们的化学性质或它们所占的结构位置的变化相互可分馏。这便产生久期不平衡态。这样的情况可用两种不同的方式用作年代学工具，分别称为子体过剩与子体不足定年法。

在子体过剩法中，形成的沉积物具超出由其母体核素丰度可维持水平的过量子体。随着时间，这些“没有支持的”子体衰变返回到久期平衡。如果原始分馏能测定，那么，该

沉积物年龄可由过剩衰变的进程而计算出来。

在子体不足法中，沉积物形成过程中的化学分馏引起它吸收放射性的母体，但有效地没有子体。沉积物的年龄然后就可通过测定子体的增长，直到其丰度达到久期平衡的误差内而确定下来。得用高精度质谱数据，可用的范围可高达 7 个半衰期，但其他因子可能给定下限。表 8-1 总结了一些较重要的 U 系定年法。

表 8-1　U 系定年方法一览表

方法	测定对象	半衰期/$t_{1/2}$（ka）	应用范围（ka）	应用实例
子体过剩				
^{234}U-^{238}U	^{234}U 衰变	245.0	<1500	珊瑚
^{230}Th	^{230}Th 衰变	75.4	<500	深海沉积速率
^{231}Pa	^{231}Pa 衰变	32.5	<200	深海沉积速率
^{210}Pb	^{210}Pb 衰变	0.022	<0.1	近代沉积
子体不足				
^{230}Th-^{234}U	^{230}Th 累积	75.4	<500	海洋与淡水碳酸盐岩、火山岩
^{231}Pa-^{235}U	^{231}Pa 累积	32.5	<200	海洋与淡水碳酸盐岩、火山岩
^{226}Ra-^{238}U	^{226}Ra 累积	1.6	<10	测试^{230}Th 的封闭系统行为

（据 Dickin，1995）

第一节　子体过剩

一、^{234}U

^{238}U 经过两个短寿命的中间体衰变成^{234}U（图 1-5）。因为^{234}U 和^{238}U 具有相同的化学性质，可认为它们在地质过程中不分馏。然而，Cherdyntsev 等（1965，1969）证明，这样的分馏确实发生。事实上，天然水表现出$^{234}U/^{238}U$ 活度比从 1（久期平衡）到 10 或更大的值的相当大的范围（Osmond 等，1982）。Cherdyntsev 等（1961）将这些分馏归结为晶格的辐射损伤，由 α 发射与母体核素反冲所引起。另外，放射性衰变可将^{234}U 保留在比其母体更可溶的 +6 价态（Rosholt 等，1963）。这些过程一起使得两个非常短寿命的中间体优先淋失，并且更长寿命的^{234}U 核素进入地下水（称为“热原子”效应）。短寿命的核素在它们可被吸附到底层前具非常高的概率衰变成^{234}U，并且^{234}U 本身在表面水体中以可溶解的 UO_2^{2+} 离子是稳定的，因为大水圈中一般都是氧化条件。

地球环境中的各种风化条件导致淡水系统中非常不同的$^{234}U/^{238}U$ 活度比。然而，铀在海水中长的滞留时间（>300 ka，Ku 等，1977）维持海水$^{234}U/^{238}U$ 比值在窄的限度内，对应于活度比 1.14±0.03（2σ）（Goldberg 等，1974）。海洋中铀的主要沉淀是钙质碳酸盐，铀与其共沉淀。在浅水中以海洋有机物形式沉积，而在深水中以自生矿物的形式（即通过直接的化学沉淀）。沉积时，继承海水的“子体过剩”特征，但一旦孤立，这种过剩就要衰变掉直到重新获得与母体的久期平衡（图 8-2）。假定初始$^{234}U/^{238}U$ 分馏的估计值并假定随后的封闭系统行为，那么此系统可用作测年工具直到它返回到久期平衡的分析误差内。

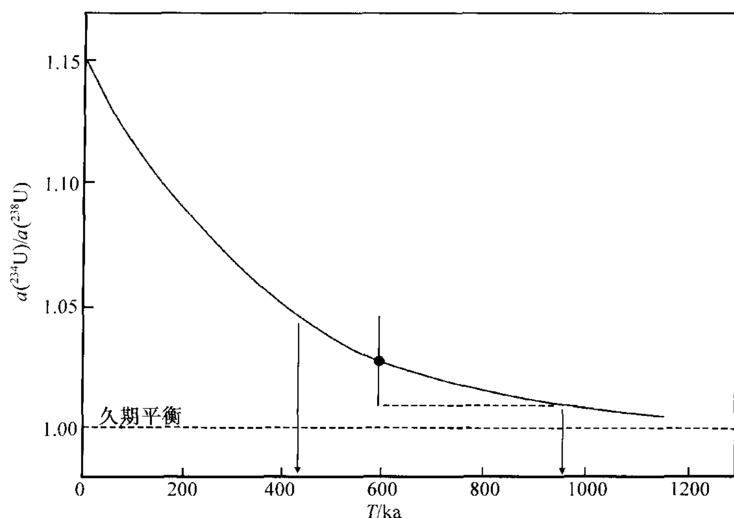


图 8-2　$^{234}U/^{238}U$ 活度比对时间图解

（据 Dickin，1995）

表示与海水孤立后返回到久期平衡；箭头表示在年龄误差上典型 α 计数误差的影响

不足的是，该方法在实际应用中遇到了许多问题。如上所述，在淡水中见到的不同的铀同位素分馏排除了它在那里的应用。另外，深海沉积物由沉积后的开放系统行为（Ku，1965）被排除掉，而软体动物壳也趋于沉积后吸收铀（Kaufman 等，1971）。然而，此方法已合理、成功地应用到珊瑚的测年中（Thurber 等，1965）。

过量^{234}U 的衰变可用基本衰变方程（1－5）表示。尽管该方程在（1－4）节中是对原子丰度推导来的，对于活度也是一样的（两边除以衰变常数，如 $\lambda\ ^{234}U$）：

$$\frac{n}{\lambda} = \frac{n_0}{\lambda} e^{-\lambda t} \tag{8-2}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \tag{8-3}$$

为了由过量^{234}U 的衰变定年碳酸盐样品（图 8-5），我们可代入方程（8－3）得到

$$^{234}U^x_{present} = {}^{234}U^x_{initial} e^{-\lambda_{234} t} \tag{8-4}$$

式中：“x”指的是高于久期平衡的过量活度；“initial”指的是沉积时的活度。

此后在本章中，所有的核素量将以活度形式给出（除非另外说明）。然而，绝对活度没有活度比测量容易，因此，方便的是全部除以^{238}U 的活度。$^{238}U_{present}$活度与$^{238}U_{initial}$是相同的，因此：

$$(^{234}U^x/^{238}U)_{present} = (^{234}U^x/^{238}U)_{initial} e^{-\lambda_{234} t} \tag{8-5}$$

因为这些量都是活度形式，过量的$^{234}U/^{238}U$ 活度比等于总活度比减 1（对应于久期平衡），因此：

$$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)^{total}_{present} - 1 = \left[\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)^{total}_{initial} - 1\right] e^{-\lambda_{234} t} \tag{8-6}$$

因此，如果我们假定样品的初始活度比由现今的海水给出，通过测定现今活度比就可简单地计算出珊瑚的年龄。Chen 等（1986）证明，太平洋和大西洋的现代海水具均一的

^{234}U 活度，其值分别为 1.143 和 1.144。假定海水中铀的滞留时间 > 300 ka（Ku 等，1977），这便使我们更加预期在该方法 1.2 Ma 理论范围内，活度比应已接近此值。

不足的是，过去 α 计数大的分析误差（通常 > 2%）限制了^{234}U 法的应用性。例如，600 ka 上 2% 的测定误差导致大约 +350/−150 ka 的误差（图 8-2）。因此，^{234}U 法被更精确的^{230}Th 不足法所取代（在后一方法 500 ka 的范围内），而超出此范围，^{234}U 法本身是不能用的。

随着质谱分析的出现，^{230}Th 不足法在 500 ka 以下保持更加有效，但^{234}U 法以容许的精度具测到 1 Ma 前的可能性。例如，Moore 等（1990）得到离 Maui（夏威夷群岛）的浸没的珊瑚台地的单一^{234}U 年龄 750 ± 13 ka，他们声称，与该台地由已见不到的 Haleakala 火山的沉降速率计算出的年龄相一致。

Ludwig 等（1991）更详细地研究了离夏威夷西北沉没珊瑚台地。^{234}U 年龄与台地深度的对比导出了过去 500 ka 接近直线的沉降曲线，速率为 2.6 mm/a（图 8-3）。在图 8-3 所表示的沉降曲线上的小的波动代表了计算的海口海平面波动影响。这些由周期性中性化沉降（产生海平面“台”）引起珊瑚台地的发展并且然后加剧沉降淹没珊瑚。

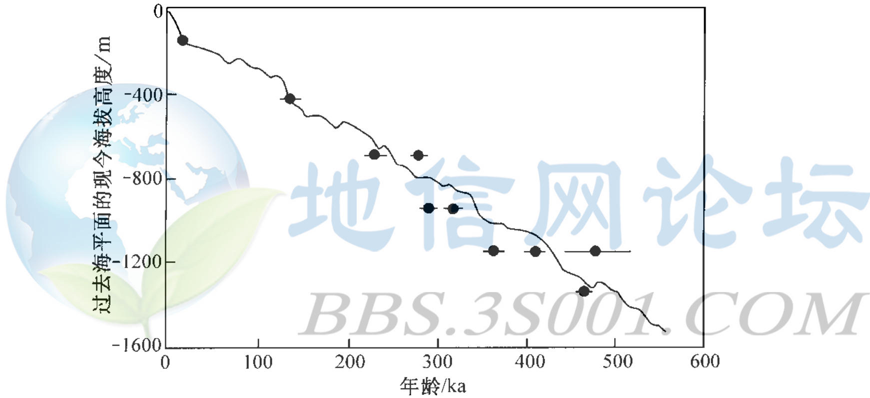


图 8-3 夏威夷西北珊瑚台地深度对^{234}U 质谱年龄图解

（据 Ludwig 等，1991）

表现出对冷却沉降曲线的良好拟合（由海口变化调节）

图 8-3 中数据点对线性沉降模式的良好拟合提供了^{234}U/^{238}U 定年法可靠性的证据，包括珊瑚中铀系统的封闭性假设。这是因为水下珊瑚系统的良好保存。相反，遭到过淡水浸滤过的珊瑚非常易处于开放系统行为。例如，Bard 等（1991）发现在 Lamont Doherty，由^{230}Th定过年的超过 50 ka 的许多珊瑚标本已计算出初始^{234}U 活度高于海水的 1.14 之值（图 8-4）。这些珊瑚来自 Barbados 岛上的上升台地，随着时间它们经历了净的构造抬升。

因为来自夏威夷的证据也与海水中恒定的^{234}U 活度一致（至少在过去 500 ka），由 Bard 等发现的高的视初始比值必定是因为铀的开放系统行为。不足的是，空气中铀的再分布也将影响由这些样品计算的^{230}Th 年龄。例如，图 8-4 中具 528 ka 视年龄的样品来自 Barbados 岛的一较低台地，因此，必定比表面年龄为 230 ka 和 418 ka 的样品年轻。

二、^{230}Th

在水圈中铀和钍表现出非常不同的化学性质。如上所述，铀趋向在通常见到的地球表

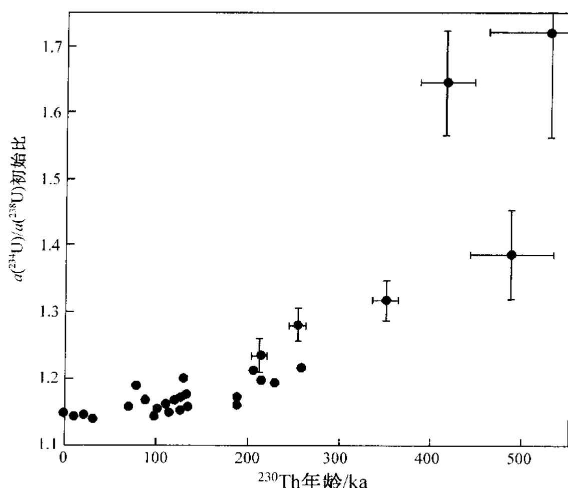


图 8-4　Barbados 珊瑚台地中的$^{234}U/^{238}U$初始活度对计算出的^{230}Th年龄图解
（据 Bard 等，1991）

面的氧化环境中以可溶性的 UO_2^{2+} 离子存在，因此，它在天然水体中具有相当长的滞留时间。相反，钍易于吸附于碎屑颗粒的表面，并在天然水体中具非常短的滞留时间（如在海洋中大约 350 a，Goldberg 等，1962）。

U 和 Th 的不同行为在不同类型沉积物形成过程中引起它们之间的分馏，导致系统离开久期平衡。如上所述，在海水中^{238}U通过两个短寿命中间体衰变到^{234}U。它随后即衰变成^{230}Th，但后者几乎直接吸附于沉积物表面。此过程持续富集^{230}Th于沉积物表面。因为，相对于它的母体（^{234}U）优先富集在沉积物表面，^{230}Th处于"无支持"并脱离久期平衡。然而，在从水体界面隔离后，这种无支持的^{230}Th开始衰变返回到与其母体的久期平衡。因此，该法可用于沉积作用的定年。

在 Piggot 和 Urry（1939，1942）对沉积物定年的早期研究中，^{230}Th的活度用其短寿命的子体^{226}Ra来监测，它与^{230}Th在仅仅 10 ka 左右后与^{230}Th达到久期平衡。然而，Kroll（1954）说明这种方法存在问题，由于在沉积物系统中 Ra 比 Th 具有更大的活动性。这个问题由 α 计数的发展得以克服，它可直接测定^{230}Th衰变（Issac 等，1953）。

碎屑颗粒上钍的吸附比铀的吸附有效得多，以致对于年轻的沉积物铀支持的组分（即久期平衡中的组分）可有效忽略。换句话说就是

$$^{230}\mathrm{Th}_{\mathrm{excess}} \approx {}^{230}\mathrm{Th}_{\mathrm{total}} \tag{8-7}$$

因此，由简单的衰变方程我们可用此法作为测年工具：

$$^{230}\mathrm{Th}_{\mathrm{present}} = {}^{230}\mathrm{Th}_{\mathrm{initial}} e^{-\lambda_{230} t} \tag{8-8}$$

因为^{230}Th过剩法用于研究沉积作用，方便的是将 t 表示为沉积物的深度，D，（在一岩心中）和沉积速率，R 的关系：

$$t = D/R \tag{8-9}$$

如果我们将此代入方程（8-8），并且两边取自然对数，得到

$$\ln({}^{230}\mathrm{Th}_P) = \ln({}^{230}\mathrm{Th}_I) - D(\lambda_{230}/R) \tag{8-10}$$

这对应于一条直线方程：

$$y = c - xm \tag{8-11}$$

因此，如果现今^{230}Th 活度的自然对数对岩心的深度作图，由斜率（图 8-5 中的实线）的倒数可获得沉积速率：

$$R = -\lambda_{230}\frac{D}{\ln^{230}\text{Th}_P - \ln^{230}\text{Th}_I} \tag{8-12}$$

尽管接近沉积物表面的 U 支持的^{230}Th 的影响可以忽略，但这种组分当系统随着埋藏深度的增加接近久期平衡其重要性逐渐增加（图 8-5 中的虚线）。U 支持的^{230}Th 存在两个可能来源。碎屑颗粒预期含有与^{234}U 和^{238}U 处于久期平衡的^{230}Th，即使在沉积物表面。相反，像方解石这类的自生矿物在沉积物表面预期不含^{230}Th，但随着深度发展成逐渐增加的^{230}Th 活度，直到与铀总量达到久期平衡。

对久期平衡中的组分，通常采用两步校正^{230}Th 沉积物活度。首先，由矿物分离将碳酸盐部分去除；然后通过从总的^{230}Th 活度中减去^{234}U 活度（与^{230}Th 处于久期平衡）计算出总粘土部分中的过剩^{230}Th 活度（如 Ku，1976）。

$$^{230}\text{Th}_{\text{excess}} = {}^{230}\text{Th}_{\text{total}} - {}^{234}\text{U} \tag{8-13}$$

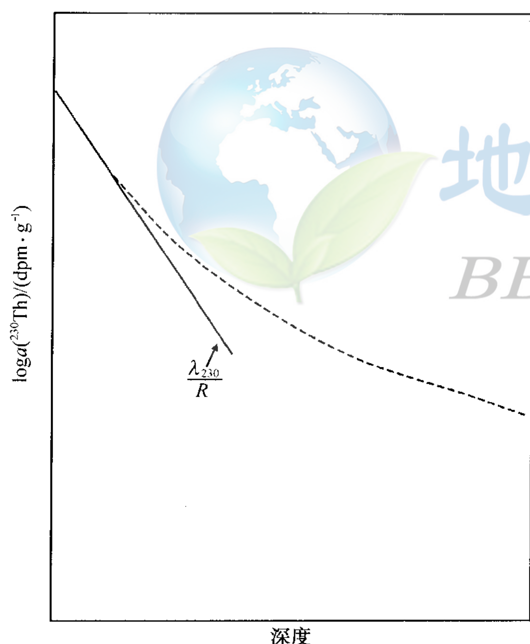


图 8-5 ^{230}Th 活度（每分钟每克衰变数）的对数对深度图解

（据 Dickin，1995）

说明了由恒定沉积速率形成的岩心所预期的行为；实线为年轻沉积物；虚线为老的沉积物

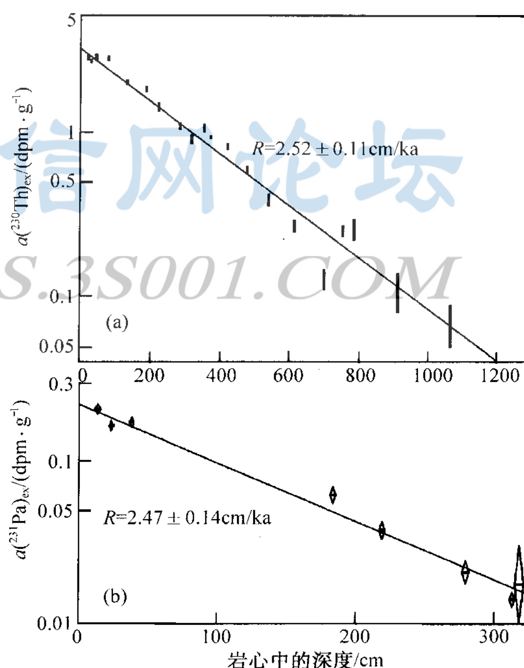


图 8-6 ^{230}Th 过剩活度（a）、^{231}Pa 过剩活度（b）对沉积物岩心深度图解

（据 Ku，1976）

得到平均沉积速率的两个独立估计

以此方法校正的（过剩）所测活度代入上面的方程（8－10）和（8－12）来确定沉积速率。因为海洋中^{230}Th 的浓度预期全部时间内恒定，并且吸附过程预期具恒定的效率，

碎屑沉积物中^{230}Th 浓度应是恒定的。如果总沉积速率（R）随时间保等恒定，那么过剩的^{230}Th 活度将作为与对数函数随深度而减小。图 8-6（a）表示了拟合此模式来自加勒比海岩心的数据（Ku，1976），得到一线性拟合（活度对数对深度）。过去 300 ka 回归线斜率得到 25±1 mm/ka 的沉积速率。不足的是，不是所有岩心都产生这样的线性结果。因此，为了改进定年信度，另一些 U 系方法已被应用。其中之一就是下面要讨论的^{231}Pa 法（图 8-6（b））。

三、^{231}Pa

^{235}U 经过短寿命的中间体^{231}Th 衰变到^{231}Pa。镤的化学性质类似于钍，因为它优先吸附于粘土矿物的表面。因此，^{231}Pa 法可类似于^{230}Th 法测定沉积速率。然而，相对于^{238}U,^{235}U 低得多的丰度及^{231}Pa 短得多的半衰期（34.3 ka）会导致更大的分析误差。因此，该方法最多用于对^{230}Th 数据一致性测试，以检查封闭系统条件（如图 8-6（b））。

四、^{230}Th-^{232}Th

Picciotto 和 Wilgain（1954）指出，在利用^{230}Th 绝对活度法中的缺点是要求假设这种物质（每一沉积物质量）恒定的沉积速率，要核实是困难的。为避免此问题，这些作者提出使用^{232}Th 作为参考同位素将吸附 Th 不同的绝对值标准化。他们根据^{230}Th 和^{232}Th（$t_{1/2}$=14 Ga）化学上的一致性证明了这种方法。因此，它们必定以同样的速率从海水移出。因为^{232}Th 有这样长的半衰期，在^{230}Th 的测年范围内它没有明显的衰变。因此，如果我们假定沉积物表面初始^{230}Th/^{232}Th 活度比在所有时间任何地点保持恒定，用^{232}Th 除以方程（8－8）的两边（这里 x 指的是过剩活度）：

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^x}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{\text{present}} = \left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^x}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_{\text{initial}} e^{-\lambda_{230}t} \qquad (8-14)$$

将此应用到活度对深度图上，我们获得

$$\ln\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^x}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_P = \ln\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}^x}{^{232}\mathrm{Th}}\right)_I - D\frac{\lambda_{230}}{R} \qquad (8-15)$$

Picciotto 和 Wilgain 指出，利用此法沉积物中所有的钍必须有效地已化学沉积，并且不是碎屑物。然而，深海沉积物中总^{232}Th 的预算 30% 或更多通常在碎屑相中（Goldberg 等，1962）。结果，Ku 等（1972）认为，由^{232}Th 相除的效应非常类似于在分析样品中由非碳酸盐部分（即碎屑）相除。如果沉积物中的碎屑部分恒定，那么这并不引起问题。但是，如果其随深度变化，那么这将扰动初始的^{230}Th/^{232}Th 比值并导致错误的年龄与沉积速率。此问题用来自大西洋中脊岩心的数据表示，如图 8-7。^{230}Th/^{232}Th 图（图 8-7（a））得到 12 cm 深（箭头所标）的年龄比简单的^{230}Th 图更不一致于 27 ka 的^{14}C 年龄（图 8-7（b））。

为了减少碎屑组分对^{230}Th/^{232}Th 年龄的扰动效应，Goldberg 和 Koide（1962）使用自生矿物方法，并用热盐酸从碎屑组分中淋去吸附的 Th。这也导致他们对 U 支持的^{230}Th 采用不同的校正。根据无碎屑^{230}Th 组分被淋滤的假设，他们排除了久期平衡中组分。取而代之，他们校正自生（碳酸盐）组分中的 U 支持的^{230}Th，预期它随时间增长。这就相当于^{230}Th 子体不足法。如果假定中间母体（^{234}U）与^{238}U 处于平衡（近似），那么 U 支持的 Th 的增长由方程（8－25）给出。将此从总^{230}Th 活度中减去确定过剩^{230}Th：

$$^{230}\mathrm{Th}_{\text{excess}} = {}^{230}\mathrm{Th}_{\text{total}} - {}^{238}\mathrm{U}(1 - e^{-\lambda_{230}t}) \qquad (8-16)$$

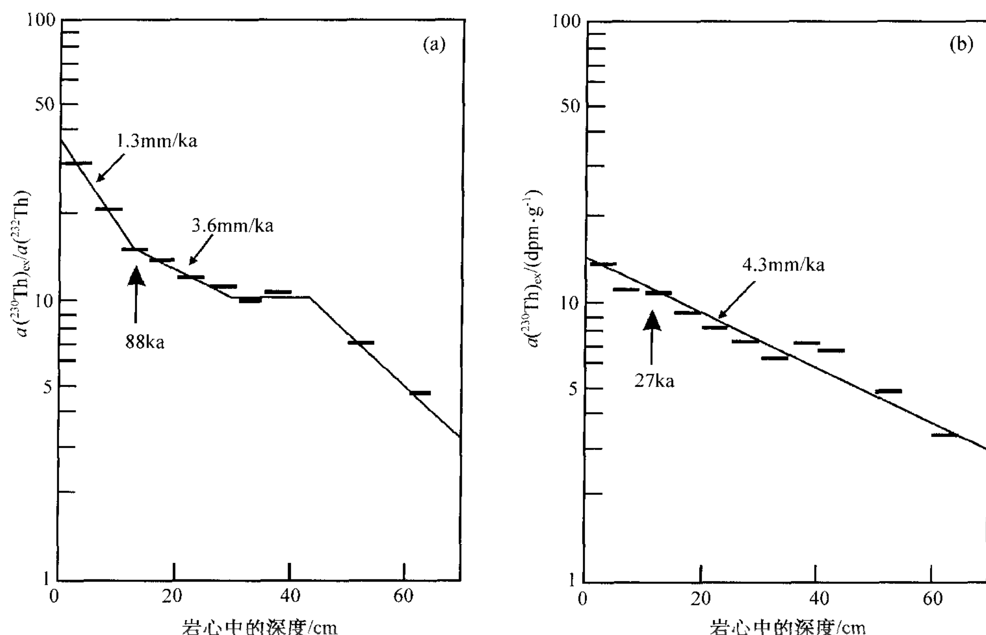


图 8-7 来自 ZEP15 岩心（大西洋中脊）的 Th 同位素结果

（据 Ku，1976）

（a）$^{230}Th/^{232}Th$ 法；（b）简单^{230}Th 法解释沉积历史

Ku（1976）指出这种方法也有缺点，因为事实上在酸淋洗过程中从碎屑相中一些钍漏掉了。

五、^{231}Pa-^{230}Th

镤和钍化学上的类似性促使 Sackett（1960）和 Rosholt 等（1961）提出将它们联合起来使用作为定年工具。三个因素表明，吸附的初始$^{230}Th/^{232}Th$ 活度比应是恒定的(≈11)，由两同位素的产生比定义：在海水中它们母体的同位素比是相当恒定的（由^{231}Pa 和^{230}Th 定年一致性所说明）；与它们的半衰期相比，两者都被迅速吸附；并且河流携带的^{231}Pa 和^{230}Th 的直接贡献可以忽略（Scott，1968）。这种情况下，方程（8－8）可由相应的镤方程相除，得到

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{231}Pa}\right)_P^{excess} = \left(\frac{^{230}Th}{^{231}Pa}\right)_I^{excess} e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{231})t} \qquad (8-17)$$

假定碎屑相中 U 支持组分处于久期平，过剩^{231}Pa 和^{230}Th 定义为

$$^{231}Pa_{excess} = {}^{231}Pa_{total} - {}^{235}U \qquad (8-18)$$

$$^{230}Th_{excess} = {}^{230}Th_{total} - {}^{234}U \qquad (8-19)$$

方程（8－17）通过假定初始比值为 11，然后就可解。Sackett（1960）和 Rosholt 等（1961）证实了此假设，但随后的工作在沉积物表面得到各种过量的$^{230}Th/^{231}Pa$ 活度比。沉积物常具比 11 高得多的视比（Sackett，1964），而锰结核可具低于 11 的比值（Sackett，1966）。因此，可得出结论，在沉积过程中^{231}Pa 和^{230}Th 之间的各种分馏使此方法不可用。

六、^{230}Th 沉积地层学

考虑到上述困难，可得出结论：对于所涉及到的绝对定年，所有^{230}Th 法应被认为是半定量的。然而，^{230}Th 数据对第四纪沉积物地层的对比可能是一种有力的工具。此应用的实例之一是由 Scholten 等(1990)对来自近 Jan Mayen 的挪威海 5 m 岩心的研究(图 8-8)。拟合平均衰变曲线的过剩^{230}Th 活度数据对应于沉积速率 1.9 cm/ka，与由氧同位素地层计算出的 1.6 cm/ka 合理吻合。然而，数据表现出叠加在平均衰变曲线上大的短期变化。

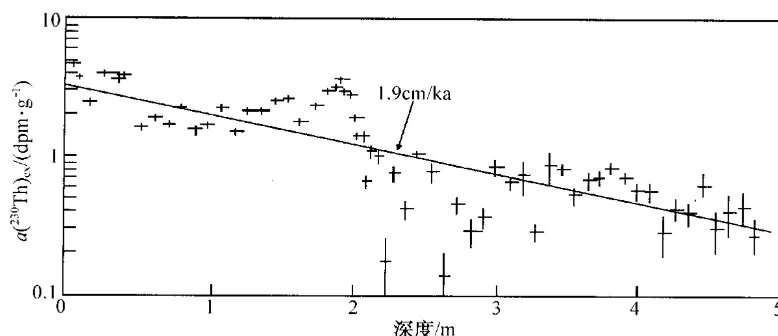


图 8-8　^{230}Th 过剩活度（对数坐标）对挪威海 23059 岩心深度图解

（据 Scholten 等，1990）

回归线指示平均沉积速率

传统上，此类变化一直归结为沉积速率的变化。然而，对于岩心 23059 的某些段很清楚，不可能是这样，它形成了过剩活度对深度的正斜率。为了检查这些短期活度变化，Scholten 等校正（利用平均衰变曲线）了自埋藏以来的放射衰变数据，然后将这些初始（过剩）^{230}Th 浓度比上^{232}Th 以校正不同的碳酸盐含量。最终值表现出随深度与 δ^{18}O相关的变化（图 8-9）。Scholten 等将这些变化归结为对^{230}Th 沉积速率的气候因子影响。气候变化影响浮游生物的生产力并进而影响沉积有机质的量。

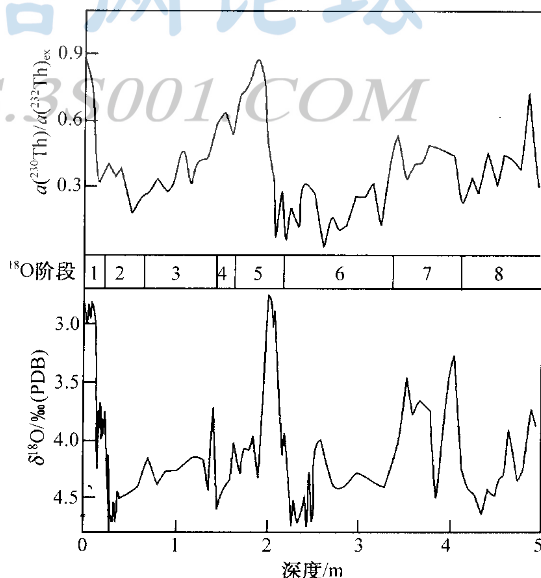


图 8-9　23059 岩心中过剩初始^{230}Th/^{232}Th 与 δ^{18}O 的深度依赖性对比

（据 Scholten 等，1990）

数字间隔是依据^{18}O 地层学的阶段；阶段 1 和 5 代表现在与 120～130 ka 前的间冰期

生物成因组分的通量被 Mangini 和 Diester-Haas（1983）认为控制着南非西北以远的放射性核素的下沉通量，并因此造成沉积物岩心中^{230}Th 活度的变化。因此，Scholten 等认为，同位素 2 与 6 阶段（图 8-9）中低的初始过量^{230}Th/^{232}Th 水平是由于在这些冷期期间生物古生产力的广泛减小所致。这便有海洋系统中不同地点^{230}Th 变化

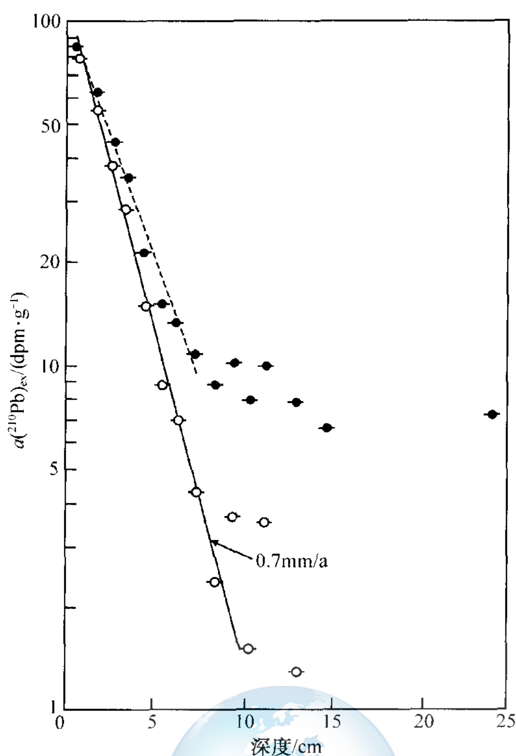


图 8-10 Santa Monica 盆地近代沉积物中^{210}Pb活度对深度图解

（据 Bruland 等，1974）

实心符号为^{210}Pb总活度，包括^{226}Ra支持部分；空心符号仅为过剩^{210}Pb

对比的机会。类似的结果也可由使用$^{231}Pa/^{230}Th$活度比得到（Kumar 等，1993），及使用宇宙成因^{10}Be。

七、^{210}Pb

在^{238}U衰变链内，^{226}Ra的子体产物是气体^{222}Rn。它从全部大陆表面逃进大气圈。然而，^{222}Rn只有仅 3 天的半衰期，随后由半衰期几分钟到几秒钟的四个中间体最终得到长寿命的^{210}Pb。在主体以降雨形式返回到地面前，估计在上层大气层中保留几天。随后无支持的^{210}Pb以半衰期 22.3a 衰变掉。^{210}Pb的使用首先由 Goldberg（1963）提出作为雪堆积定年的工具。然而，它也能用于非常近的淡水和海洋沉积物的定年（Krishnaswamy 等，1971；Koide 等，1972），因为^{210}Pb在吸附到沉积物之前仅有 1 年或 2 年的水体滞留时间。

如果在新降的雪或沉积物中，^{210}Pb在一给定地区随时间基本保持恒定（预期），那么系统行为完全与^{230}Th过剩法相同。然后，我们就能使用现今地表^{210}Pb活度确定初始的^{210}Pb，并解出埋藏的冰或沉积物样品的年龄。

$$^{210}Pb = {}^{210}Pb_{initial}e^{-\lambda_{210}t} \quad (8-20)$$

与^{230}Th法相同，如果我们将^{210}Pb活度的对数对深度作图，斜率便得到沉积速率。该方法的首次使用是用于雪年代学（Crozaz 等，1964）。计算的南极雪沉积速率（相当于水）6±1 cm/a 与由年“冰纹”测定的速率良好对比。

^{210}Pb的短半衰期使其理想地适于历史年代沉积物的定年。例如，该方法已成为研究海岸水及湖泊重金属污染的重要工具。Bruland 等（1974）在研究远离洛杉矶的 Santa Monica 盆地的金属污染中使用了该方法。总^{210}Pb活度的对数对深度图解（图 8-10）在浅的深度得到线性拟合，但在大约 8 cm 深处，由于^{226}Ra支持的^{210}Pb的影响，数据很快变平。然而，为了计算过剩^{210}Pb活度可通过减去^{226}Ra的活度校正此影响：

$$^{210}Pb_{excess} = {}^{210}Pb_{total} - {}^{226}Ra \quad (8-21)$$

当数据以这种形式作图时，该法的可用范围拓展到大约 150a。对于 Santa Monica 盆地，校正的（过剩的）^{210}Pb数据得到 0.7 mm/a 的沉积速率（图 8-10）。

^{210}Pb法特别适用的是沉积物的人类污染研究。Shirahata 等（1980）将此法应用到遥远的 Yosemite 国立公园内的山下池塘，为了估计来自汽车排气 Pb 区域降尘。由^{210}Pb数据计算出 0.6 mm/a 的沉积速率（图 8-11）。沉积物生物扰动作用被排除，因为所有原子弹产生的放射性核素保存在沉积物表面的大约 2 cm 内。沉积物中的总 Pb 浓度在过去 100

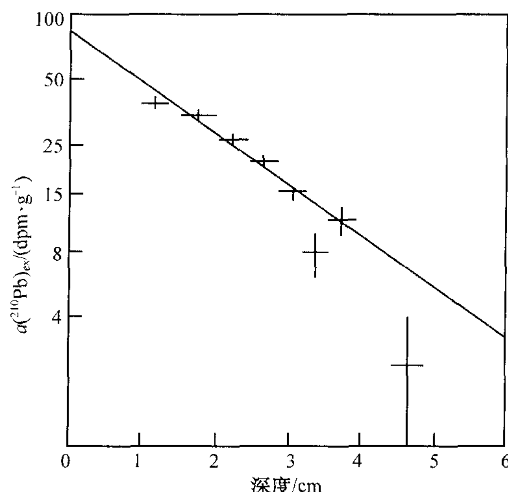


图 8-11　加利福尼亚 Yosemite 国立公园内山下池塘中的 ^{210}Pb 过剩活度对深度图解
（据 Shirahata 等，1980）

年发现增加了 4 倍，并且这种变化伴随着 $^{206}Pb/^{207}Pb$ 比值从 1.15 的当地自然值到外来的 1.2。后者是典型的在美国用于制造含铅汽油（在停用前）的矿石铅源。

尽管 ^{210}Pb 法取得了成功，在解释数据时必须慎重。因为更近研究（Santschi 等，1983；Benoit 和 Hemond，1991）已证明，^{210}Pb 可从沉积颗粒表面进入到沉物的孔隙水再活化，并因此进入到上覆水柱中。Benoit 和 Hemond 由理论模拟证明，^{210}Pb 的再分布可由孔隙水的扩散出现，而无需颗粒重熔。

第二节　子体不足法

一、^{230}Th

上述的钍吸附于粘土矿物的趋向导致在底层水中低的 Th 含量，与其中等的 U 含量相反。因此，当生物成因或自生方解石形成，它便倾向于明显含 U（$n\times10^{-6}$），但 Th 可忽略。这便导致相对于其母体 ^{234}U，^{230}Th 强烈不足。随后 ^{230}Th 的再产生便能用作测年工具。

该方法早在 1926 年由 Khlapin 首次应用，他使用短寿命的 ^{226}Ra 来测定 ^{230}Th 的活度。Khlapin 假定，由方解石吸收的 ^{234}U 母体本身与 ^{238}U 处于久期平衡，并且 Th 的吸收可忽略不计。在这些条件下，我们便能处理由 ^{234}U 产生 ^{230}Th，就像其直接来自于 ^{238}U。为了计算净 ^{230}Th 积累，我们必须减去已衰变成 ^{226}Ra 的部分。代入相关的 Bateman 方程（1－13），经过时间 t 后的 ^{230}Th 丰度（不是活度）由下式给出：

$$n^{230}\mathrm{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}-\lambda_{238}} \cdot n^{238}\mathrm{U}_I(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-22}$$

式中 I 指初始比值。但这些丰度通过除以有关的衰变常数可容易地转换成活度：

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{\lambda_{230}} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}-\lambda_{238}} \cdot \frac{^{238}\mathrm{U}_I}{\lambda_{238}}(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-23}$$

现在消去 λ_{238}并且两边乘以 λ_{230}:

$$^{230}\mathrm{Th} = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{238}} \cdot {}^{238}\mathrm{U}_I(e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-24}$$

然而，因为^{238}U 相对于其他核素具非常长的半衰期，它的活度在全部时间内是有效恒定的。因此，$^{238}\mathrm{U}_I$ 可由^{238}U 近似，$e^{-\lambda_{238}t}$近似为 1，并且 $\lambda_{230}-\lambda_{238}$近似等于 λ_{230}，消掉它得到

$$^{230}\mathrm{Th} = {}^{238}\mathrm{U}(1 - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-25}$$

最后，全部除以^{238}U 得到可用于定年的衰变方程:

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \tag{8-26}$$

然而，上面说过，在天然水中^{234}U 和^{238}U 极少处于久期平衡。这引入了衰变方程的复杂性，因为有由过剩^{234}U 对^{230}Th 额外贡献直到后者衰变掉。由过剩^{234}U（x）产生的^{230}Th 由类似于方程（8－24）给出:

$$^{230}\mathrm{Th}^x = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot {}^{234}\mathrm{U}_I^x(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-27}$$

但是过剩^{234}U 仅能方便地以对^{238}U 的比值测定。因此，方程（8.27）两边用^{238}U 活度相除。由于它长的半衰期，全部时间内有效恒定，这样现在和初始^{238}U 活度是可互换的:

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}}\right)^x = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left(\frac{^{234}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}\right)_I^x(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-28}$$

但是过剩活度比等于总活度比减 1（对应于久期平衡）。因此:

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}}\right)^x = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}\right)_I^x - 1\right](e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \tag{8-29}$$

为了将初始^{234}U/^{238}U 活度转换成现今测定的活度(P),将方程(8－6)代入此方程:

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}}\right)^x = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}\right)_P - 1\right] \cdot \frac{(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t})}{e^{-\lambda_{234}t}} \tag{8-30}$$

但是最后一项简化得到

$$\left(\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}}\right)^x = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left[\left(\frac{^{234}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}}\right)_P - 1\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}) \tag{8-31}$$

最后，加入由平衡和过剩^{234}U 产生的^{230}Th（方程（8－26）和（8－31）），我们得到

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{238}\mathrm{U}} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left[\frac{^{234}\mathrm{U}}{^{238}\mathrm{U}} - 1\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}) \tag{8-32}$$

此方程可直接用来解出年龄，但各项乘以^{238}U/^{234}U，并重排已成为常规程序。这样得到

$$\frac{^{230}\mathrm{Th}}{^{234}\mathrm{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\mathrm{U}/^{238}\mathrm{U}} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}} \cdot \left[1 - \frac{1}{^{234}\mathrm{U}/^{238}\mathrm{U}}\right] \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230}-\lambda_{234})t}) \tag{8-33}$$

该方程由 Kaufman 和 Broecker（1965）制成了等时线图（图 8-12）。对^{234}U/^{238}U = 1（久期平衡）的校正线有效地得到依据内建的^{230}Th 的年龄，而近垂直线用于非平衡 U 同位素成分的校正。如图所见，这种校正不必要求样品小于大约 30 ka。^{230}Th 法最大的定年

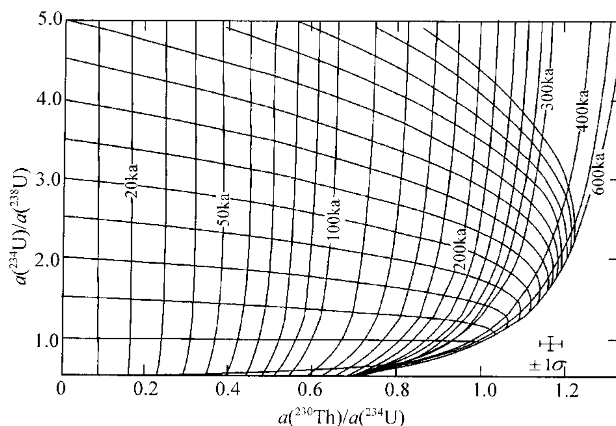


图 8-12　$^{234}U/^{238}U$-$^{230}Th/^{234}U$ 等时线图解

（据 Kaufman 和 Broecker，1965）

范围由 α 计数大约为 300 ka，但由质谱计可延长到超过 400 ka。

二、^{231}Pa

在碳酸盐岩中^{231}Pa 的内建可以类似于^{230}Th 用作定年工具。因为^{231}Th 仅 26 小时的短半衰期，假定^{231}Pa 的直接母体总与它的母体（^{235}U）处于平衡。因此，年龄关系类似于^{230}Th 内建的方程（8－26）的简单形式：

$$\frac{^{231}\mathrm{Pa}}{^{235}\mathrm{U}} = 1 - e^{-\lambda_{231}t} \tag{8-34}$$

实际上，^{231}Pa 的活度通常通过它的短寿命子体产物^{227}Ac 或^{227}Th 来测定。另外，^{235}U 的活度可由测量^{238}U 加以确定，因为$^{238}U/^{235}U$ 活度比在大多数物质中恒定于 21.7。然而，这说明了^{231}Pa 积累法的主要缺点。因为^{235}U 比^{238}U 具如此低得多的丰度，^{231}Pa 或其子体测量的计数率将比^{230}Th 低 20 倍。因为计数统计是 U 系定年中的主要误差源，^{230}Th 法在实践中远远优于^{231}Pa。^{230}Th 和^{231}Pa 定年方程（8－33）和（8－34）可结合成一个（Ivanovich，1982b）。然而，在此看起来并不存在什么优点，因为没有得到简化。^{231}Pa 法的主要应用是对^{230}Th 定年作为一致性证明，并且这能最简单地独立地使用两个方法得到。Lalou 等（1993）采用这种方法对洋中脊热液沉积物进行定年。

第九章　裂变径迹测年

^{238}U 的自发裂变释放出大约 20MeV 的能量，其中大多数作为动能转化成两个产物核素。它们在相反方向穿过大约 7 μm，留下穿过介质大约 15 μm 长的破坏痕迹。裂变碎片径迹最初见于云室和感光胶片中。随后，Silk 和 Barnes（1959）在白云母中通过在反应堆中照射镀铀薄片产生人工径迹，得到的碎片径迹在电子显微镜高倍放大下观察。

“裂变径迹”(Fleischer 等,1964)仅发现于绝缘物质中。Fleischer 等(1965a)提出带电裂变碎片的路径,通过剥夺电子引起沿其路径原子的离子化(图 9-1(a))。那么正电离子相互排斥,产生无序结构的圆柱体带(图 9-1(b))。接着,这引起周围基质的松弛应力。这便是实际在电子显微镜下所见到的 100Å(10nm)宽的最后应变带(图 9-1(c))。导体是因为在它们的晶体结构中自由电子运动使带电损伤带中性化而不表现出裂变径迹。

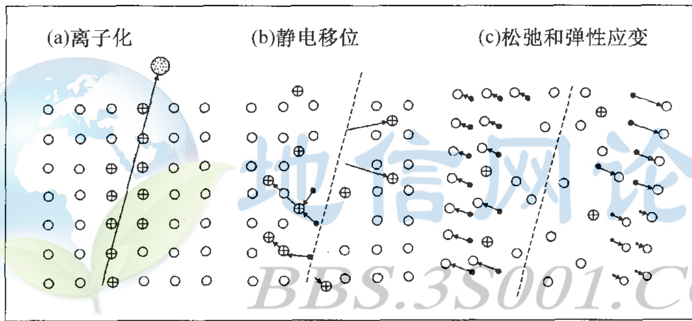


图 9-1　晶质绝缘固体中裂变径迹形成过程示意图
（据 Fleischer 等，1975）

产生径迹的能力取决于离子化粒子的质量和介质密度。在白云母中，由照射能产生径迹的最低质量的粒子大约为 30 个原子质量单位（a.m.u.）。质量分别为大约 90a.m.u. 和 135a.m.u. 的裂变碎片很好地位于此门限之上，因此，它们总产生径迹。另一方面，α 粒子，铀衰变的主要产物目前低于能产生径迹的临界质量。它们也不能引起径迹擦除（Fleischer 等，1965b）。

Price 和 Walker（1962a）说明，当照射物被摩擦、暴露出表面的径迹时，损伤带可优先被矿物酸溶解，最初宽导致仅 25Å 的很细通道。然而，由进一步的化学蚀刻被加大产生光学显微镜下可观察到宽的坑。Price 和 Walker（1962b）首先发现矿物中的“化石”裂变径迹，它由分散的铀原子自发裂变产生。他们继续提出（Price 等，1963），它们的密度可用作高达上 10 亿年的地质物质的定年工具。这得到了 Fleischer 等（1965a）的证实，他们获得了人造和天然玻璃及矿物与其他方法相吻合的年龄（图 9-2）。

Price 和 Walker（1963）说明了^{238}U 的自发裂变是多数天然物质中惟一明显的径迹源。就像宇宙射线诱发的铀裂变一样，由天然热中子诱发的^{235}U 裂变可忽略不计。原理上，

宇宙射线诱发的散射反冲在非常长期暴露于表面的地质物质中能产生径迹。这是陨石中径迹的主要来源（Lal 等，1969），但是，大气屏蔽将它们在地球岩石中的丰度减小到可忽略的水平（Fleischer 等，1975）。因此，单位体积岩石中自发裂变径迹的产生可由一般衰变方程（1.9）推导出

$$F_s = \frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha}{}^{238}U\left(e^{\lambda_\alpha t} - 1\right) \qquad (9-1)$$

^{238}U 裂变衰变常数大约为 $7\times10^{-17}a^{-1}$（$t_{1/2} = 9.9\times10^{15}a$；Naeser 等，1989）。对于其确切值还不一致，但下面看到这种不确定性不需引入地质年龄测定中。裂变成因衰变比 ^{238}U 的 α 变常数要低 100 多万倍。因此，在确定全部时间内铀的同位素丰度中可以忽略。

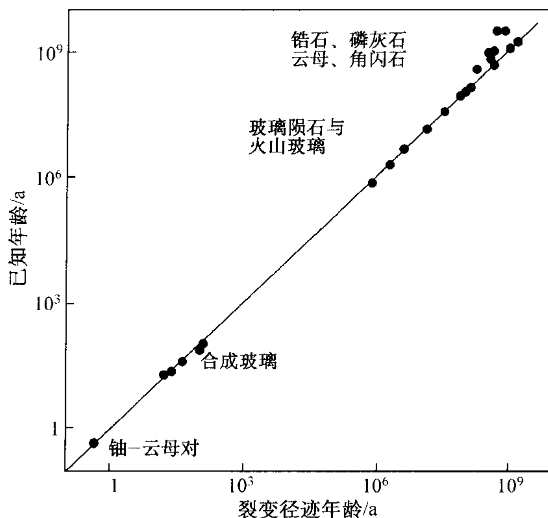


图 9-2　由裂变径迹分析确定的样品年龄与历史或其他放射性年龄的对比

（据 Fleischer 等，1965a）

抛光和蚀刻要定年物质的表面后，在表面总径迹的分数 q 可见。因此，测定的自发裂变径迹密度（ρ_s）为 qF_s：

$$\rho_s = q\frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha}{}^{238}U\left(e^{\lambda_\alpha t} - 1\right) \qquad (9-2)$$

Price 和 Walker 认识到，测量铀浓度的最有效方式是在反应堆中照射样品。因此，由 ^{235}U 的诱发裂变产生人工径迹。依方程（9-2），诱发径迹密度为

$$\rho_i = q\,{}^{235}U\phi\sigma \qquad (9-3)$$

式中：ϕ 是单位体积的热中子通量；σ 是由热中子诱发裂变 ^{235}U 的截面。如果样品物质，包括铀浓度和蚀刻程序与这两个实验一致，那么径迹密度可用来解出 t，然后将 q 提出，方程铀浓度仅以 $^{238}U/^{235}U$ 同位素比值代替：

$$\frac{\rho_s}{\rho_i} = \frac{\lambda_{fission}}{\lambda_\alpha}\cdot\frac{137.88}{\phi\sigma}\left(e^{\lambda_\alpha t} - 1\right) \qquad (9-4)$$

这可重排得到 t 的方程：

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha}\ln\left(1 + \frac{\rho_s}{\rho_i}\cdot\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_{fission}}\cdot\frac{\phi\sigma}{137.88}\right) \qquad (9-5)$$

通过使用像铁丝或铜箔这类中子通量监测体有可能直接确定 ϕ 和 σ。然而这类通量监测体对于反应堆条件可能并不与地质物质有确切相同的方式反应。因此，另一种程序就是用已知铀浓度的标准物质作裂变径迹分析。Fleischer 等（1965a）用这种方法使用玻璃显微碎片校正 Brookhaven 石墨反应堆。然而，这并没有避免 ^{238}U 裂变衰变常数的误差。

为了消除通量和衰变常数两项，许多研究者开始使用由 K-Ar 定过年的矿物作为照射的内部标准。Fleischer 和 Hart（1972）将该系统形式称为“ζ 校正”。一已知年龄样品通过重排方程（9-4）并两边除以一给定玻璃剂量中的径迹密度 ρ_d 用于计算 ζ：

$$\zeta = \frac{\phi\sigma}{137.88\lambda_{fission}\rho_d} = \frac{e^{\lambda_\alpha t} - 1}{\lambda_\alpha(\rho_s/\rho_i)\rho_d} \qquad (9-6)$$

为定年未知样品，由代入 ζ 年龄方程（9－5）现修改为

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha}\ln\left(1 + \frac{\zeta\lambda_\alpha\rho_s\rho_d}{\rho_i}\right) \tag{9-7}$$

解决衰变常数问题的失败也许可归结为此方法，它将此误差转换成地质参考物质的年龄测定。由 IUGS 地质年代学委员会一工作组对所有裂变径迹定年研究推荐使用此类物质（Hurford，1990）。这些标准中最著名的是 28 Ma 老的科罗拉多的鱼谷凝灰岩（Naeser 等，1981；Hurford 等，1983）。

第一节　径迹蚀刻

几种不同类型的地质物质适合裂变径迹年龄测定。Fleischer 和 Price（1964a）用不同的酸或碱淋洗液试验它们确定最有效的径迹观察。蚀刻过程的精确进行取决于基质的成分及酸的性质、浓度和温度。这能导致不同物质中被蚀刻径迹表现上的惊人变化（图 9-3），并且可影响径迹计数的精度。这些问题在评价玻璃的裂变径迹定年中由 Fleischer 和 Price（1964b）作了讨论。

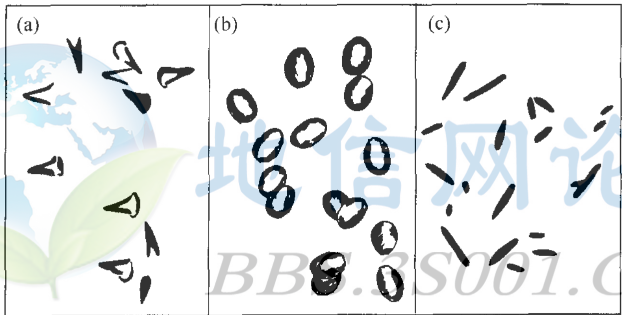


图 9-3　不同物质中由相同源（^{252}Cf）诱发蚀刻径迹素描图

（据 Fleischer 等，1968）

（a）K-长石；（b）碳酸钠玻璃；（c）热塑聚碳酸酯

每一视域的宽度均为 40 μm

被蚀刻径迹的几何取决于相对于抛光面攻击的一般速率的向径迹轴（它与表面的相交）下的蚀刻速率（图 9-4（a））。精确径迹计数中的一个问题是区分被蚀刻径迹与其他特征。例如，首先指出的是玻璃中的径迹坑，但是随着蚀刻时间的增加它们变得丰满。那么，最佳蚀刻时间折中于迅速计数所需要得到的大坑与大的圆底坑与蚀刻孔隙易混淆的趋势性。然而在矿物相中并不是这类问题。

玻璃和矿物定年的另一个误差来源是由很少记录于被蚀刻表面的径迹引起的。例如，几乎正切于表面的径迹可完全被蚀刻擦掉（图 9-4（b））。其他的径迹可能没有与原始抛光表面相交，但在蚀刻期间由表面的总攻击被暴露出来。这些差别如果在大量的径迹以理想几何计数统计学上将会平均掉（见下），但当空间几何变化时可引起大的误差。

Fleischer 和 Price（1964a）估计了用不同类型物质裂变径迹分析的定年范围。当采用径迹密度至少为 100 根/cm^2 时，合理的精确定年标准才能确定，定年范围的低端据不同

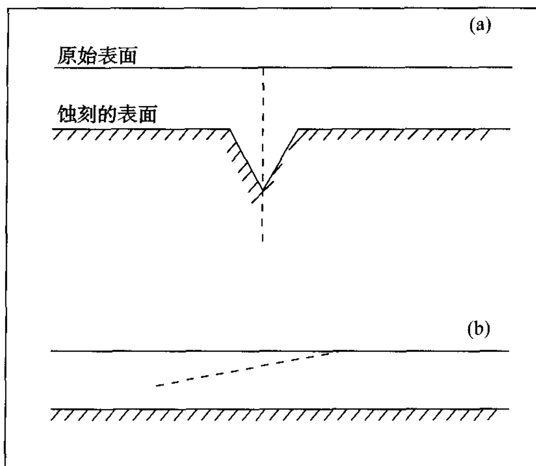


图 9-4　径迹蚀刻进程示意图

（据 Fleischer 和 Price，1964b）

（a）垂直于表面；（b）正切表面

类型的铀含量物质可估计出（图 9-5）。

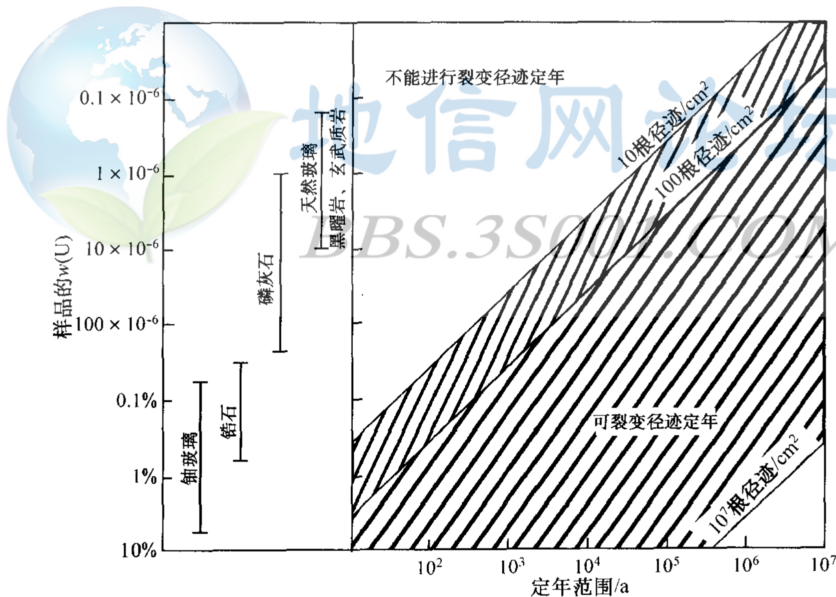


图 9-5　据 U 含量不同类型地质物质裂变径迹分析定年范围图解

（据 Wagner，1978）

第二节　计 数 技 术

现在必须检查涉及到裂变径迹定年的假设。如上所述首要的是诱发径迹计数与自发径迹计数相同的物质。可行的几种实验方法试图达到此目的。对不同的样品物质最好采用不同的方法。

一、常规法

该方法由 Naeser（1979a）命名，是最早的研究者所采用的有效方法（Price 等，1963）。该方法所指的事实是自发和诱发径迹计数于物质的不同分样或亚众数，然而假定采的是相同众数样。这取决于两分样间物质具有均一的铀分布。对于测定玻璃和磷灰石证明该方法特别成功，但对于榍石和锆石不成功，那里矿物颗粒间或矿物颗粒内部铀分布变化非常大。

样品被分成两份（图 9-6）。一份与标准（通量监测体）一起用热中子照射。在球形（4π）空间几何下记录着自发和诱发径迹。因此，诱发径迹部分照射后，两份都用环氧树脂固定、研磨、抛光并在相同条件下蚀刻。这揭示了物质的内部表面，并且也除掉了由含铀尘颗产生的外部表面径迹。在两份中计数径迹密度、诱发径迹密度通过从总径迹密度（照射样品）中减去自发径迹密度（未照射样品）计算出。

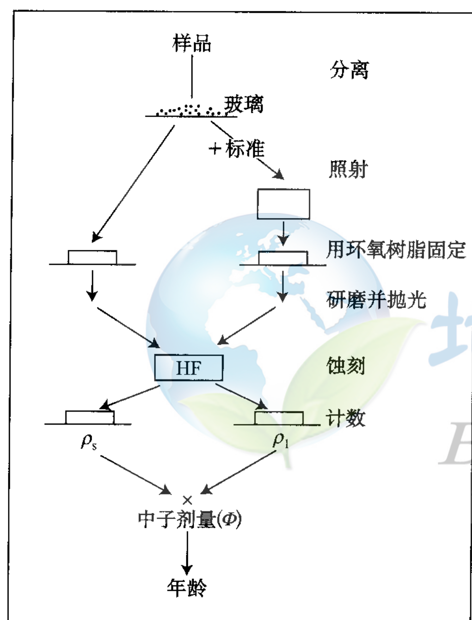


图 9-6　裂变径迹分析中常用方法示意图
（据 Naeser 和 Naeser，1984）

常规法应是在每份中的大量颗粒或玻璃碎片由计数径迹密度统计证明。另一种，如果可得到大片的玻璃或矿物，将其切开或劈开以便计数的两面是穿过样品接近相同的截面。后一方法由 Price 和 Walker（1963）在他们的云母分析中采用。Price 和 Walker 采取在镉箱（屏蔽热中子）中特别防范照射自发径迹计数部分，以便两部分尽可能在蚀刻前接近一致地处理。然而这种防范现已不必要。

在磷灰石分析中，诱发径迹部分的前照射加热已发现可擦去热退火产生的所有自发裂变径迹的优点（见下）。这就可使诱发径迹密度直接在照射部分中测定。然而，此程序在定年玻璃中可能是有问题的，因为它可影响被照射部分的蚀刻性质，导致系统的径迹计数误差。

二、外部探测器法

在该方法中（Fleischer 等，1965a），要定年物质的铀含量由外部探测器的诱发计数确定而不是样品物质本身。样品被研磨、抛光、蚀刻和计数之后，一片探测器物质直接放置到与蚀刻表面接触。这必须绝对纯净已排除含铀尘粒（见上）。外部探测器通常是低铀云母或像聚碳酸酯这类的塑料。照射后，外部探测器从样品上移去，进行蚀刻和记数（图 9-7）。

外部探测器法的优点是自发和诱发径迹都是由相同样品物质产生的。因此，它适合于具非常不均一铀分布物质的分析。该法的主要缺点是自发和诱发裂径在不同空间几何条件下记录（图 9-8）。自发径迹产生于岩石内部，并因此由蚀刻面（球形或 4π 几何）上、下铀原子形成。相反，外部探测器中的诱发径迹来自所分析物质的表面，并因此以大约一半的频率产生（半球或 2π 几何）。Reimer 等（1970）质疑究竟诱发径迹形成的效率确切为 50%，还是究竟是引入了小的偏差。然而，随后的实验（Hurford 等，1982）证明，在多数情况下可达到 50% 的理想效率。

三、再蚀刻法

该方法由 Price 和 Walker（1963）描述。它类似于外部探测器法，样品在自发裂变径迹的抛光、蚀刻、计数后进行照射。然而，样品本身现再次蚀刻并再计数以由减去法确定诱发径迹密度。作为外部方法，诱发径迹仅以 50％的效率形成（2π 几何）。该方法的缺点是自发裂变径迹坑在第二次蚀刻后将被不适当地放大，并且可能模糊一些诱发径迹。结果使它比外部探测器具较低的普及性。

四、再抛光法

该方法(Naeser 等,1989)是对再蚀刻法的一种改进，并得到类似于“镜像”常规法(Price 等,1963)。样品被抛光、蚀刻并计数自发裂变径迹密度。照射后它被再次抛光至最少 20 μm 的深度以 4π 几何揭示新的内部面。然后再蚀刻并计数由减去法确定诱发径迹密度。该方法的优点是自发和诱发裂变径迹都记录于相同几何条件下，并且自发裂变径迹并没有由两次蚀刻加大。在照射过程中表面污染也不存在问题。自发和诱发裂变径迹并不确切地由相同样品物质产生，但两个蚀刻面是如此接近，总体上颗粒内的铀的不均一性不可能明显地偏离数据。与常规法相比，缺点是两蚀刻步骤完全分离开，因此，在效率上可能发生稍微变化。

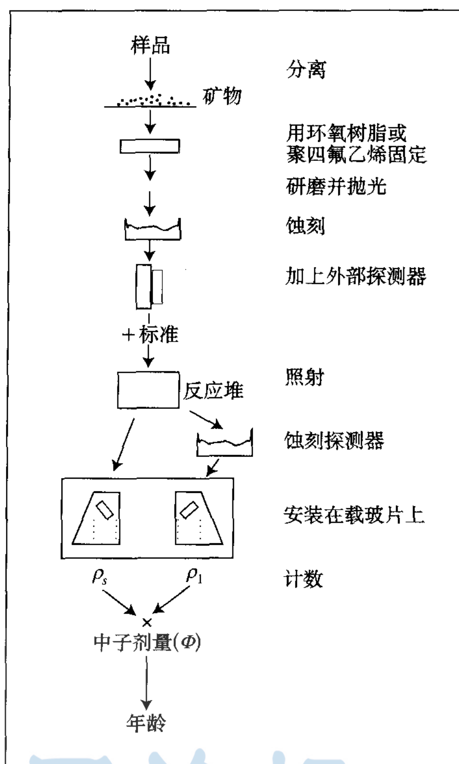


图 9-7 裂变径迹分析的外部探测器法示意图
（据 Naeser，1984）
这里与正文描述的顺序不同，
自发裂变径迹计数在辐射后进行

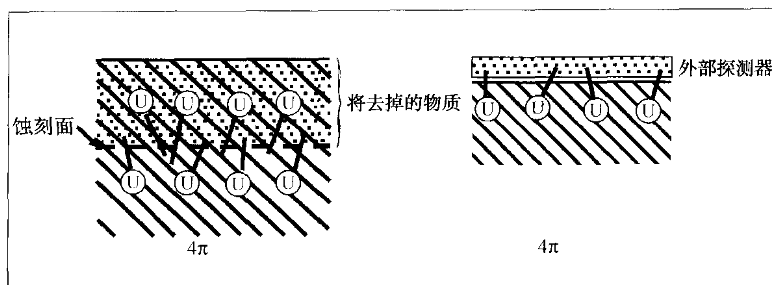


图 9-8 径迹形成中 4π 与 2π 几何间差别的示意图
（据 Dickin，1995）

第三节 碎屑众数

裂变径迹计数外部探测器的一个优点是确定众数每一颗粒的个别年龄的能力（这也应用到不太广泛使用的再抛光法中）。如果在样品中怀疑不均一的年龄众数，这种能力是有用的，如不同源区混合的沉积岩中（Hurford 等，1991）。这类物质的一种类型以沉积环境

中变动火山灰沉积物为代表。这些当与脊椎动物化石遗留物相组合时可能是重要的地层学标志层（Kowallis 等，1986）。

单个碎屑颗粒的裂变径迹结果可以直方图的形式给出。然而，如果误差给定于每一单个颗粒测定，更加定量的年龄估计是可能的。因此，数据可作为概率密度函数给出（Hurford 等，1984）。该函数简单地是每一单个颗粒测定的泊松年龄分布的总和。图 9-9 说明了来自墨西哥 El Ocote 变动的火山灰沉积中锆石的这类图，它表现出双峰年龄分布（Kowallis 等，1986）。较年轻的峰给出了沉积变动时间的最大年龄，并与组合化石物质估计的生物地层年龄相吻合。这些结果说明，对这类火山灰裂变径迹定年常规法的应用将得到两年龄众数的无意义平均。

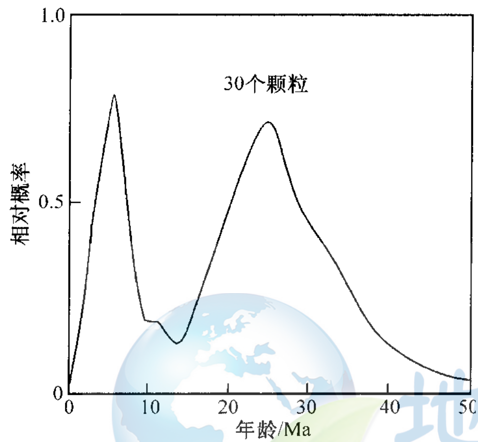


图 9-9 墨西哥再启动的 El Ocote 火山灰中碎屑锆石裂变径迹数据的概率密度与年龄关系图解（据 Kowallis 等，1986）

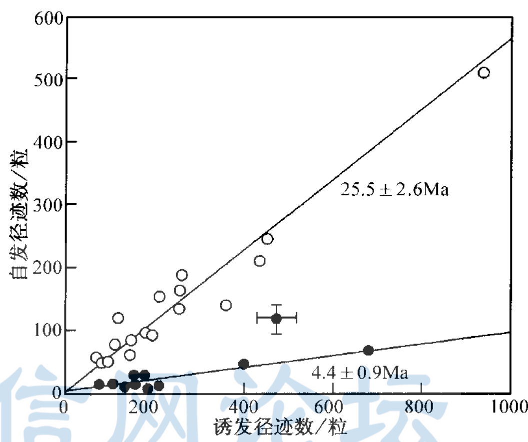


图 9-10 自发裂变对诱发裂变径迹等时线图（据 Walter，1989）说明了来自 El Ocote 火山灰的单个锆石颗粒数据

Walter（1989）提出，如果原始数据（自发对诱发径迹密度）对每一颗粒作图可得到碎屑裂变径迹年龄的质量。这便得到等时线图（图 9-10），每条相关线的斜率正比于年龄。这些线应通过原点，对应于颗粒的零铀含量。每一相关线的线性可用来评估系统分析误差的影响或最佳拟合年龄可靠性的地质扰动。

第四节　径迹退火

从裂变径迹研究的一开始（Silk 等，1959）就已知道裂变径迹在一定条件下可褪去。在显微镜下，这首先被看作是电子轰击的结果。然而，增高的温度是径迹褪去或“退火”的最重要原因。在此过程中在损坏径迹内的移位离子失去它们的电价并回到它们正常的晶格位置，此后径迹不再易于优先被酸攻击。

在云母的径迹退火实验中，Fleischer 等指出，径迹退火由沿径迹长度以随机点累计的短段“愈合”进行着。然而随后对其他物质（Storzer 等，1969，对玻璃）的研究已经证明愈合过程主要发生于每个径迹的两端，引起规则和逐渐性的缩短。因为径迹的长度由愈

合而减小，它们便在蚀刻处理中具与自由面相交的较小概率。因此，较少的径迹被蚀刻出并且视径迹密度减小(图 9-11)。径迹长度与径迹密度间的这种相关性被称为“随机线段模式”(Fleischer 等，1975)。

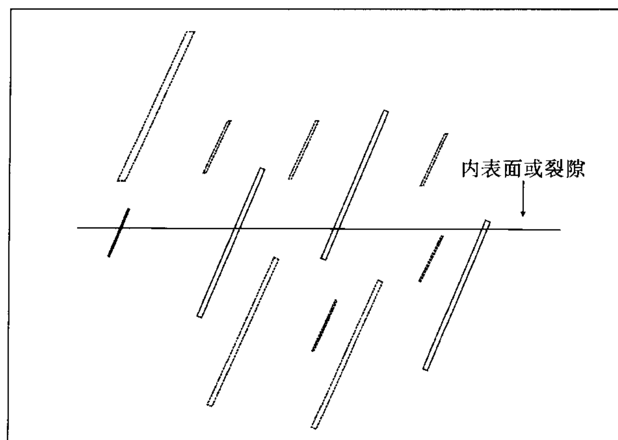


图 9-11　深刻径迹观察密度的径迹缩短效应的示意图

(据 Laslett 等，1982)

长、短径迹具相等丰度，但前者具更高的概率被蚀刻出来

早期研究表明，不同物质抗裂变径迹退火具有不同的程度（Fleischer 等，1964a）。然而，另外发现了退火过程的温度－时间关系。较高的温度，在任一给定物质中要求完全退火的时间就越短。为了检查这种行为，Fleischer 和 Price（1964b）对中印玻陨石完成了实验室退火实验并发现退火遵守玻尔兹曼方程：

$$t = Ae^{E/\kappa T} \qquad (9-8)$$

式中：t 是径迹褪去的时间；A 为常数；E 为活化能；κ 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。自此之后，许多工作由实验室和良好限制的地质研究进行确定不同物质精确的玻尔兹曼关系的退火曲线。

由 Naeser 和 Faul(1969)对磷灰石和榍石、Storzer 和 Wagner(1969)对玻璃陨石作了详细的实验。这些研究表明,退火是一种逐渐的过程。不同物质中不同程度的径迹退火当表示于阿伦尼乌斯的时间对温度倒数图上时,每一种都形成它们自己的玻尔兹曼关系线(图 9-12)。图 9-12 中退火线的扇是单一类型物质内径迹退火存在退火活化能范围的证据。这就意味着随着退火的进行(以径迹丢失分数衡量),它也逐渐变得更困难(Storzer 等,1969)。因此,当对比不同物质的退火性质时,必须对比径迹丢失的相同分数,如 50%(图 9-12)。

Storzer 和 Poupeau 认为，如果自发和诱发径迹仅限于计数前的热处理，那么裂变径迹年龄对于环境中部分退火可校正。径迹计数必须是用众数法，因此，样品必须具有均一的铀分布。在诱发径迹样品照射后，通过实验室中自发和诱发径迹样品阶段退火进行计数分析。每一加热段后，两样品的新表面被抛光、蚀刻并计数。

由此程序对北美玻璃陨石的结果表示于图 9-13 中。在一定的门限温度以上（大约 100℃），诱发径迹开始褪去，但自发径迹还未褪去。因此，视裂变径迹年龄随温度迅速增加。然而，当实验室加温接近环境中发生的褪火温度，自发径迹开始褪去，并因此视年龄

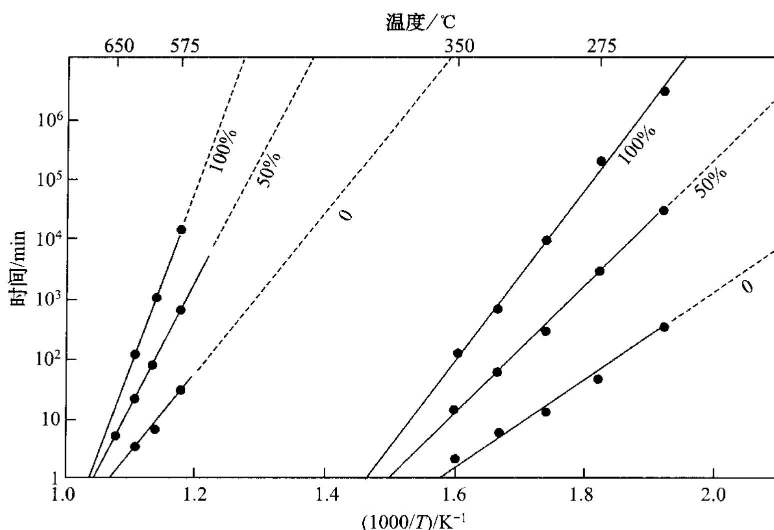


图 9-12　磷灰石和榍石中一致退火的阿伦尼乌斯图解

（据 Naeser 和 Faul，1969）

到一个坪（图 9-13）。Storzer 和 Wagner（1982）认为，这种“坪-退火”法能以 ± 10%（2σ）精度校正玻璃中的裂变径迹年龄。

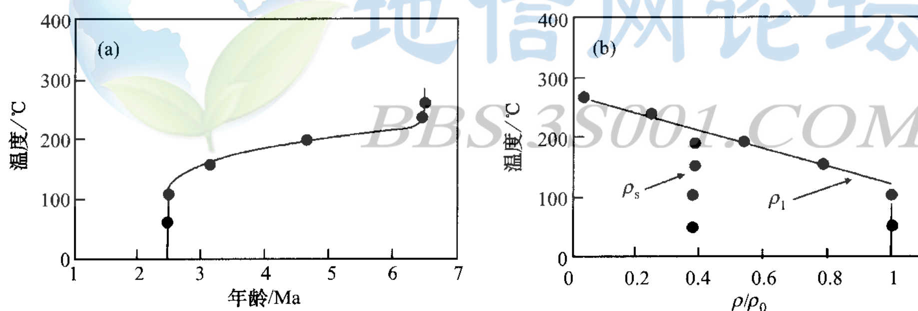


图 9-13　北美一玻璃陨石的“坪-退火”技术应用示意图

（据 Storzer 和 Wagner，1982）

（a）作为阶段增温函数的视裂变径迹年龄；

（b）给定温度下诱发和自发裂变径迹保留的分数（相对于初始密度 ρ_0）

第五节　抬升和沉降速率

Wagner 和 Reimer（1972）说明了磷灰石裂变径迹年龄应用到阿尔卑斯山抬升速率中的有用性。随后，Wagner 等（1977）通过在阿尔卑斯中部测量 3000 m 垂直地貌内山脉的磷灰石裂变径迹年龄发展了这种方法。阿尔卑斯磷灰石裂变径迹年龄并不与相同变质级或地体边界相一致，但表现出与地貌的强相关性（图 9-14）。它们清楚地代表由于构造抬升从阿尔卑斯变质作用的冷却速率并能直接用于计算最后几百万年期间的视抬升速率。

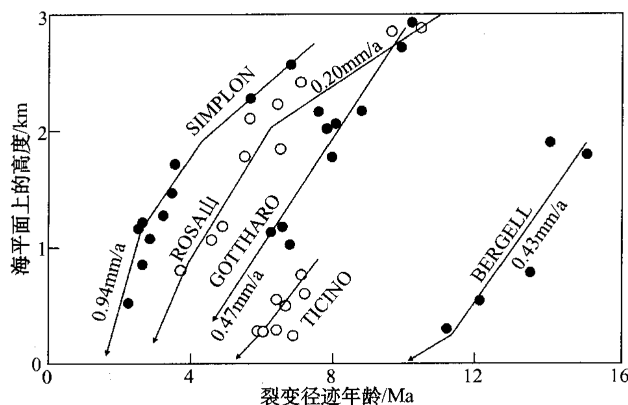


图 9-14　阿尔卑斯山磷灰石的裂变径迹年龄对地貌高度及推断的视抬升速率图解
（据 Wagner 等，1977）

对于阿尔卑斯磷灰石，如果“冻结”或“封闭”温度可计算出，那么图 9-14 中的抬升速率便可转换成冷却速率。在这项工作中面临两个问题：首先是实验室实验表明了封闭发生于一温度范围；第二是该范围本身取决于冷却速率。因此，这种争论是某种程度的循环。Wagner 等（1977）从 Rb-Sr 黑云母年龄估计以大约 20℃/Ma 的冷却速率估计 50％的径迹保留温度为 100～120℃，处于 60℃和 180℃的 0 至 100％的退火温度间的中间。

将黑云母 K-Ar 和 Rb-Sr、白云母 K-Ar、白云母 Rb-Sr 和独居石 U-Pb 数据与磷灰石裂变径迹数据相结合，Wagner 等计算出过去 35 Ma 期间阿尔卑斯山不同区域的冷却速率（图 9-15）。这些结果表明，中央阿尔卑斯山（Ticino 和 Gotthard 地区）的冷却一直是相当均一的，而东部（Bergell）一直是缓慢的，西部（Simplon 和 Rosa 山）在过去几百万年内已经加速。这些结论与图 9-14 相一致，并表明阿尔卑斯山随时间已经历差异的地理抬升。

用磷灰石裂变径迹年龄的垂直剖面推演构造历史的思想被 Naeser（1979b）应用到沉积盆地钻孔研究中。Naeser 提出处于最大埋藏温度的沉积序列中，视裂变径迹年龄将表现出类似于图 9-16 与埋藏深度的关系。浅部，埋藏加热不明显，并且裂变径迹年龄反映沉积物来源（碎屑年龄）。随着埋藏深度的增加，磷灰石经历热退火的增加，并表现出逐渐降低的视裂变径迹年龄，直到它们达到具零视年龄的总退火带。在零和全退火之间被称为部分退火带（PAZ）。

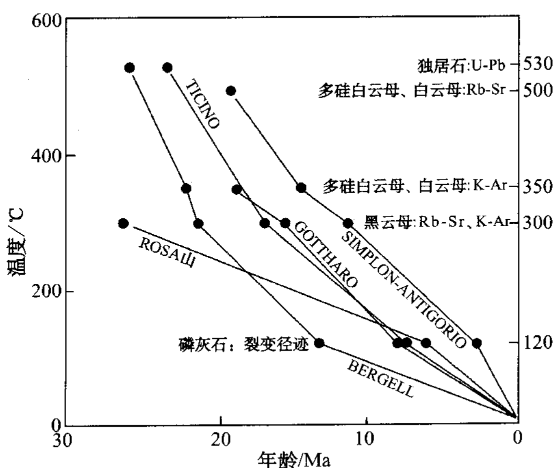


图 9-15　根据不同放射成因矿物系统封闭以来的时间提出的阿尔卑斯山不同区域的冷却历史
（据 Wagner 等，1977）

PAZ 的上、下温度限将取决于沉积盆地的年龄。Naeser（1981）从具不同埋藏速率的沉积盆地收集了裂变径迹年龄数

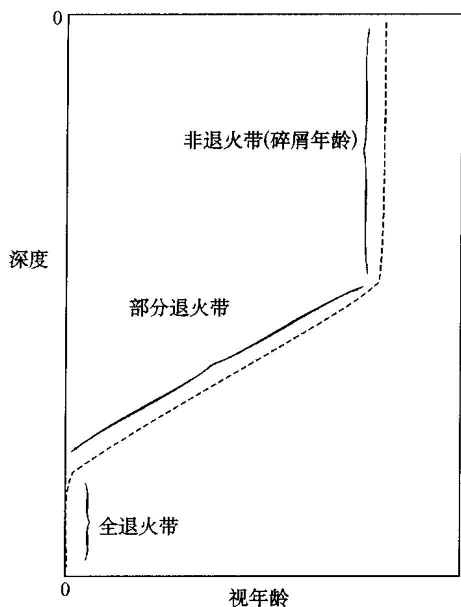


图 9-16　一沉积盆地中钻孔样品视裂变径迹年龄随深度变化示意图
（据 Naeser，1979b，Naeser 等，1989）

据。通过作每一盆地中有效埋藏（退火）时间的地质估计，Naeser 作了磷灰石热退火的玻尔兹曼线的地质确定。这些在 Gleadow 和 Duddy（1981）研究澳大利亚东南维多利亚 Otway 盆地钻孔数据研究中得到了证实。

现今孔底温度处的有效退火时间从盆地的埋藏历史估计出（图 9-17），表明峰值温度一直维持着大约 30 Ma。

利用这些估计，确定 Otway 盆地磷灰石的退火性质，它们与其他钻孔数据是一致的（图 9-18）（Naeser，1981）。另外，50％退火的玻尔兹曼线与实验室退火实验一致。然而，0 与 100％间退火的温度间隔比来自 Naeser 和 Faul（1969）的实验室数据拟合的发散性阿伦尼乌斯关系预测的要窄。

磷灰石径迹褪去分析中的复杂因子是发现退火温度取决于成分（Green，1985）。在 Otway 钻孔中，现今温度为 92℃ 来自单一层位的单个磷灰石颗粒作了裂变径迹分析。这些条件来自过去 120 Ma 期间的不断埋藏，发现氯磷灰石颗粒给出接近

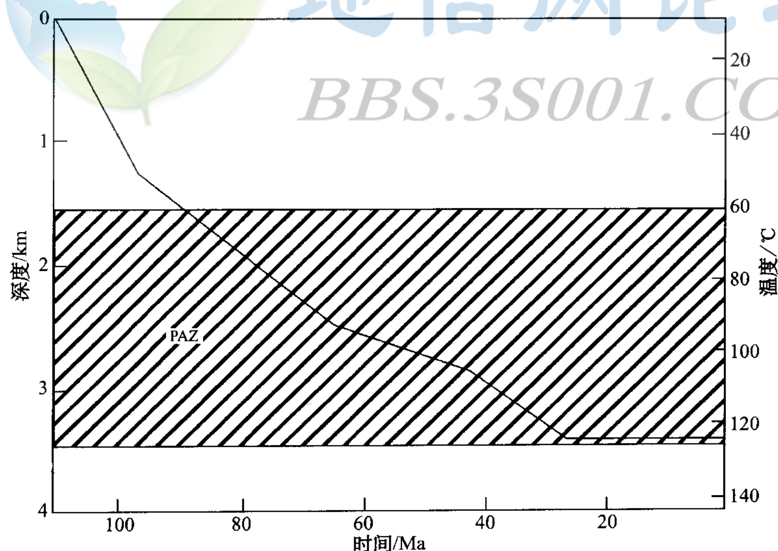


图 9-17　根据 30℃/km 的地热梯度估计的澳大利亚东南 Otway 盆地的埋藏历史
（据 Gleadow 和 Duddy，1981）
斜线区表示在不同深度由裂变径迹分析确定的 PAZ 的宽度

沉积年龄的结果，而氟磷灰石给出的年龄低至 0（图 9-19）。因此，当实验室和地质退火过程比较时，重要的是两种类型的实验中物质尽可能接近一致的成分。

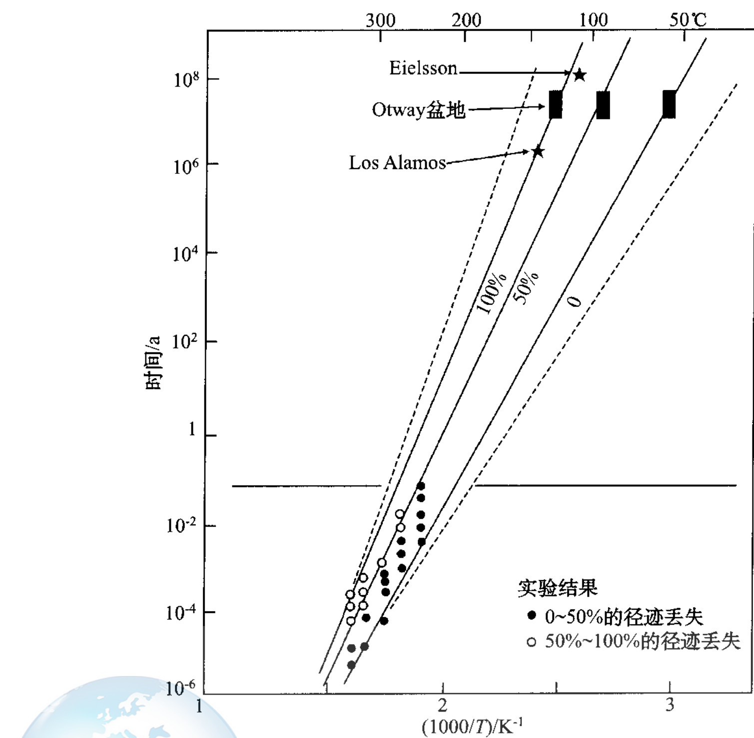


图 9-18　来自 Otway 盆地钻孔（块体）、其他钻孔（星形）及实验室实验（点与虚线）的磷灰石中裂变径迹退火的阿伦尼乌斯图解

（据 Gleadow 和 Duddy，1981）

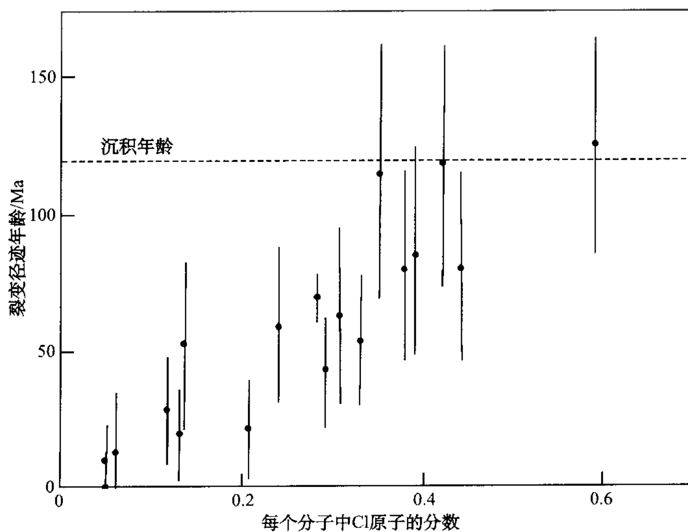


图 9-19　澳大利亚 Otway 群砂岩中单个磷灰石所测定的裂变径迹年龄图

（据 Green 等，1985）

说明了径迹退火对成分的依赖性

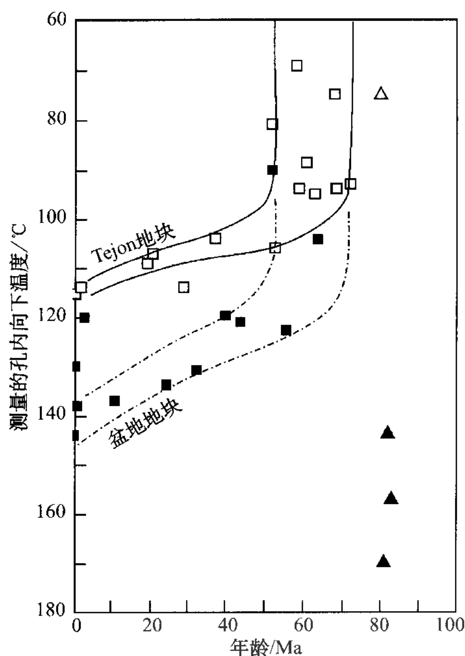


图 9-20 加利福尼亚 San Joaquin 谷盆地块和 Tejon 块中钻孔中裂变径迹年龄的对比（据 Naeser 等，1989）

磷灰石(空心与实心方块)数据给出热历史信息，而锆石数据(空心与实心三角形)则得到源区年龄

记住这些发现，Green 等（1985）认为，径迹退火不同百分比的玻尔兹曼线并不具扇形分布，而是平行的。这就意味着径迹褪去的活化能在一给定样品中对所有径迹都是恒定的，并且在一定的温度间隔区间，如坪方法中所假定的不发生径迹的褪去。然而，仔细检查 Green 等的数据（这里没有表示出）表明，玻尔兹曼线是发散的，尽管没有超出早期实验所定的范围。该结论得到更近来自澳大利亚 Otway 盆地钻孔数据（Green 等，1989）与实验室磷灰石退火数据（Laslett 等，1987）间对比的支持。对于盆地发展的热和埋藏历史采用更精确的模式，实验室与钻孔数据给出一致的结果。

在上面讨论中，地质上熟知的盆地热历史被用于校正磷灰石径迹的退火行为。假定这样的背景，那么裂变径迹数据可用于研究地质上未知的盆地。例如，Briggs 等（1981）为了对比加利福尼亚 San Joaquin 谷中的两个沉积盆地的热历史采用了此方法。Tejon 油田由地震上活动的白狼断层分成两部分。一部分，盆地块是经历了强烈沉降的晚第三纪最大沉积区；另一个，Tejon 块凹陷较小。钻孔磷灰石的裂变径迹分析表明了两块不同

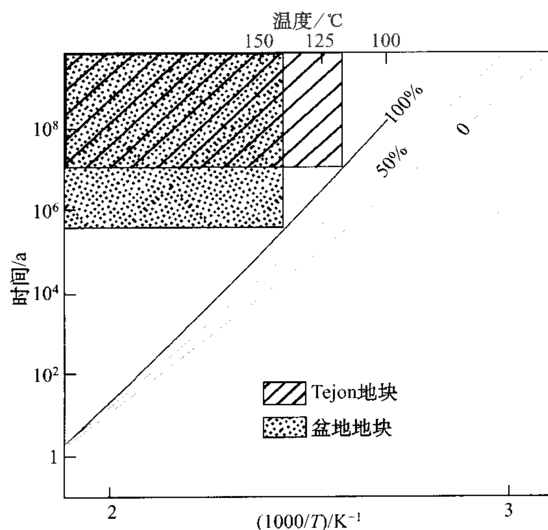


图 9-21 加利福尼亚 San Joaquin 谷 Tejon 和盆地块中钻孔全退火层位利用阿伦尼乌斯图解计算有效加热时间

（据 Naeser 等，1989）

的地质历史（图 9-20）。

Naeser 等（1989）利用这些数据，结合来自其他地点的玻尔兹曼退火线，计算了两块的热历史。假定现在孔底温度代表峰值的地质证据，要求全退火的温度可用来计算出盆地和 Tejon 块分别大约为 1 Ma 和 10 Ma 的有效加热时间（图 9-21）。这些结果与盆地块迅速得多的埋藏的地质证据相一致，并且并不要求地热梯度上的扰动。

第六节　径迹长度测定

因为退火开始引起径迹的缩短而不是它们的完全擦去，蚀刻径迹密度对退火进程作图是一种间接方法。因此，在具复杂热历史的样品中，解释视裂变径迹年龄将有相当大的不确定性。如果通过研究蚀刻径迹的长度，由裂变径密度确定的视年龄被放大，裂变径迹数据可更有效地用于研究样品的热历史。在定年黑云母中首次作了这种研究（Maurette 等，1964；Bigazzi，1967），之后被 Storzer 和 Wagner（1969）详细地应用到玻璃陨石中。

玻璃中的裂变径迹的蚀刻趋向产生环状坑，因为结构上的较小差别，也就是径迹与自由表面的蚀刻速率。结果，玻璃中的退火进行伴随着直径的减小而不是蚀刻长度的减小（图 9-22）。Storzer 和 Wagner 提出坑的直径测量可用于校正退火影响的玻璃中的裂变径迹年龄。

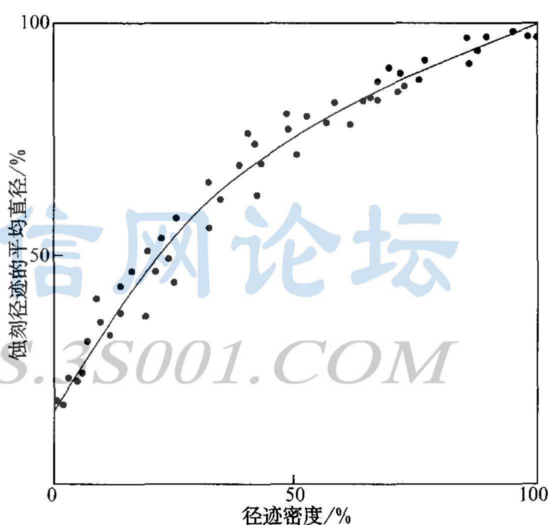


图 9-22　不同淬火玻璃陨石样品中相对于淬火前原始坑大小和密度的平均坑直径对坑密度图解
（据 Storzer 和 Wagner，1969）

在一些玻璃陨石中，Storzer 和 Wagner 测得来自自发和诱发裂变径迹一致范围大小的坑（图 9-23（a））。这些被解释样品没有遭受任何退火。相反，在其他样品中由自发裂变径迹蚀刻产生的坑大小范围向下移位（图 9-23（b））。这些样品必定已遭受过地质环境中的退火，并给出较年轻的裂变径迹年龄。利用图 9-22 的数据，Storzer 和 Wagner 校正了这些样品的退火过程，因此，他们给出未退火玻璃陨石误差内（大约 0.7 Ma）裂变径迹年龄。他们推测，退火过程是玻璃陨石收集地澳大利亚内地丛林火的结果。

据 Fleischer 等（1975）的“随机线段模式”，在径迹密度与平均径迹长度间应存在线性关系。然而，当我们仅计数径迹密度时，我们忽视了此平均值两边另外的径迹长度上变化信息。径迹长度上的这种变化能得到一样品冷却历史的另外信息。因为在部分退火带中样品滞留时间越长，围绕平均值的径迹长度上的变化也就越大。

径迹长度数据可以两种不同的方式收集。一是测量与蚀刻面相交的径迹的表面长度。这些称之为“投影径迹长度”（Dakowski，1978）。这些径迹的表面长度由三个因素偏离真实长度分布。首先是由表面切断减少表面长度。第二，径迹经历在一定程度上取决于它们

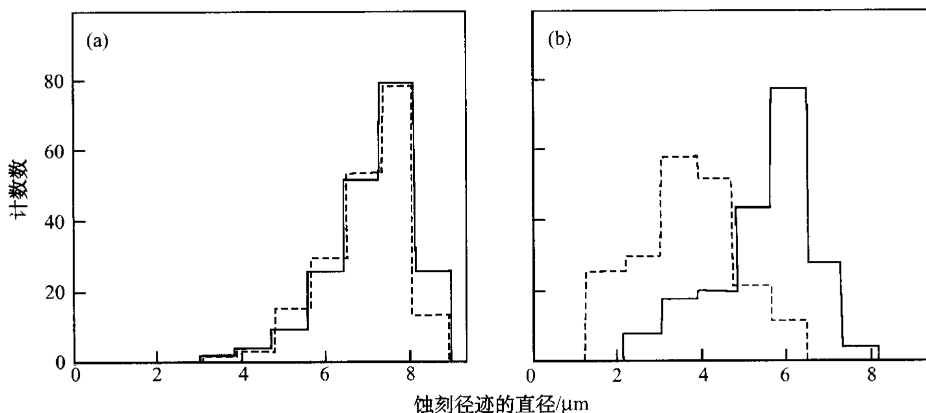


图 9-23 自发（虚线）和诱发（实线）裂变径迹蚀刻坑的直方图

（据 Storzer 和 Wagner，1969）

（a）未退火玻璃陨石；（b）部分退火玻璃陨石

对表面的角度的视觉上的前部缩短。第三，长径迹与表面更经常的相交向中偏离表面长度。另一种方法是测定“围限径迹长度”（Bhandari 等，1971；Green，1981；Laslett 等，1982、1984）。这些是没有破坏一般蚀刻面的径迹，但通过酸的向下渗入到矿物内部与径迹相交的通道成为可蚀刻的（图 9-24）。两个最常见的类型分别被称为“径迹中的径迹”（TINT）和“解理中的径迹”（TINCLE）（Lal 等，1969；Fleischer 等，1975）。

水平（平行于蚀刻面的）限制径迹的测定导致与真实长度的最小偏差。这样的径迹由当物镜装上和取下时全部径迹马上进入和离开焦点的事实被认识。然而，这些径迹受三种

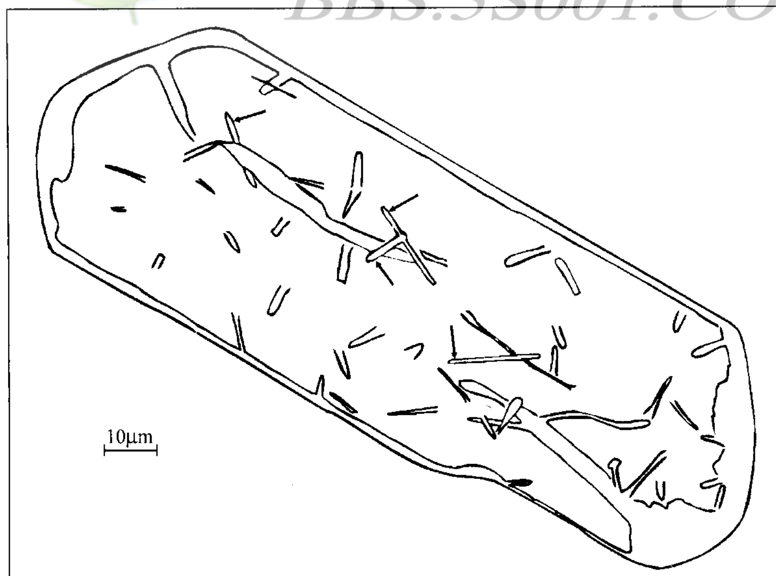


图 9-24 一被深刻磷灰石颗粒中高对比特征的线素描图

（据 Gleadow 等，1986）

非浸入条件下观察，可见四个围限径迹（箭头所示）

类型的偏差影响。一是长径迹更经常与蚀刻通道相交；第二是过蚀刻影响（图 9-25a）。必须一些径迹成为过蚀刻以确保其他的不是未蚀刻到的。因为径迹在蚀刻前具有效的零宽度，过度蚀刻径迹可由它们的非零宽度认出，它几乎与过剩长度相同（2×Δ，图 9-25a）。最佳蚀刻时间由增加蚀刻实验确定（图 9-25b）。Laslett 等（1984）*采用的 20 秒标准蚀刻*时间导致平均 1 μm 的过度蚀刻。

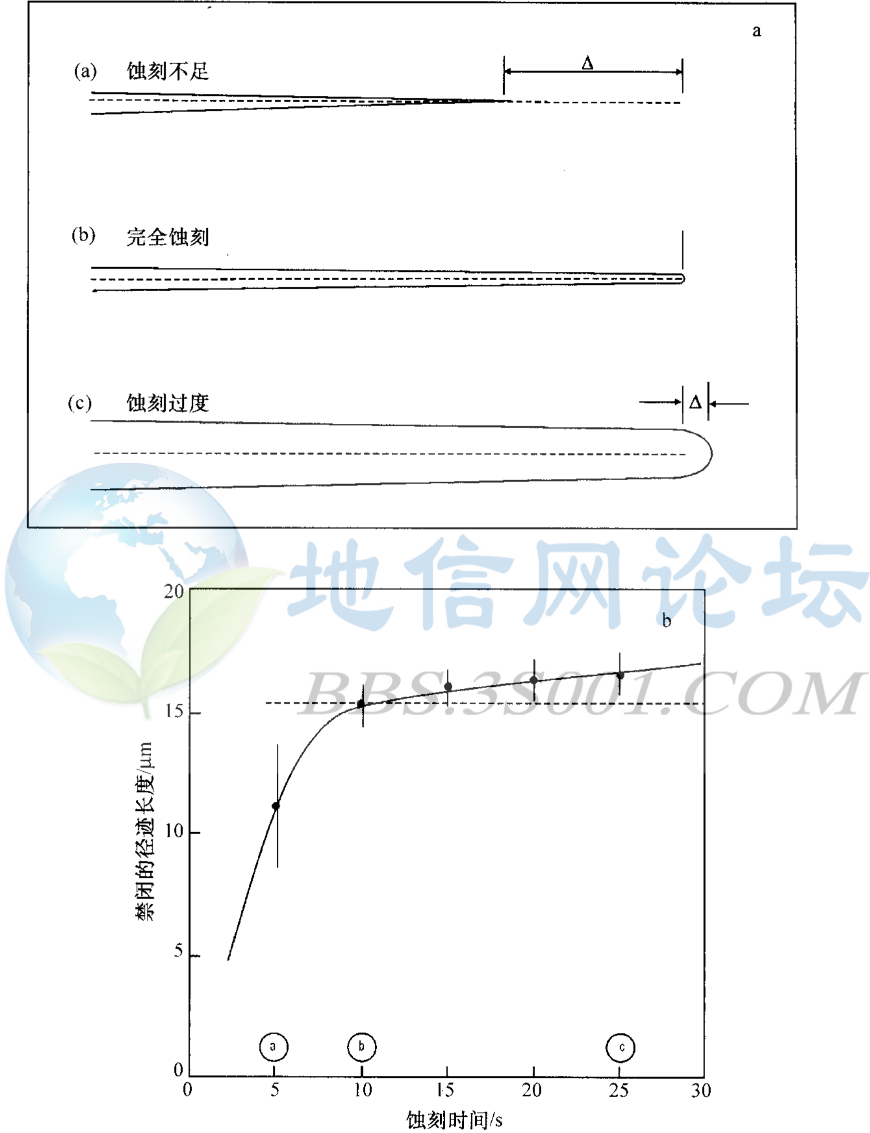


图 9-25　深刻进行示意图

（据 Laslett 等，1984）

a—单个径迹；b—在 21℃ 中 Duango（墨西哥）磷灰石的平均径迹长度是深刻时间的函数

围限径迹长度中偏差的第三个原因是结晶学定向的影响（Green 和 Durrani，1977）。与未退火的磷灰石（径迹长度各向有效相等）相比，退火磷灰石表现出平行于 c 轴比其他方向较少的径迹缩短（图 9-26）。因此，为了看到退火磷灰石中径迹长度的全部范围（并

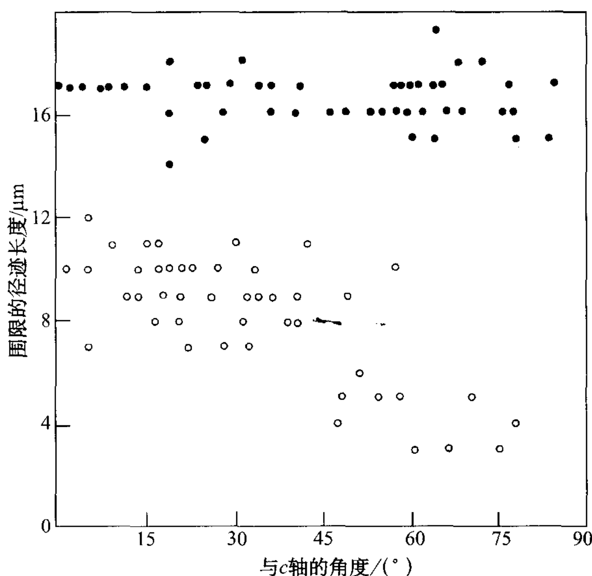


图 9-26　围限径迹长度对与磷灰石颗粒 c 轴角度的图解

（据 Laslett 等，1984）

● 未退火；○ 在 350℃退火 1 小时

因此是颗粒的最大信息），观察柱状切面，包含对 c 轴所有角度的径迹（Gleadow 等，1986）。

Laslett 等（1982）和 Gleadow 等（1986）对比了具有不同热历史样品中投影和围限径迹长度的结果。他们认为，当投影径迹长度仅得到不同热历史的微妙指示时，围限径迹给出了热历史清楚诊断性的指示。这些可分成五种类型（图 9-27a～e）。

诱发径迹（图 9-27a）是最长和最均一的类型（16±1 μm，根据几种不同样品类型）。在未扰动火山和迅速冷却的浅成侵入岩中的径迹在单一颗粒内也是均一的（图 9-27b），但在样品平均值间有些变化（14～15.5 μm）。这可能是由于在几十个百万年间，在近环境温度有限退火。未扰动基底磷灰石中的径迹（图 9-27c）有点短（平均 12～14 μm），由于区域变质作用的缓慢冷却具偏态分布。最后双峰和混合分布（图 9-27d 和 e）是由于各种类型的两阶段热历史，当中先前存在的径迹由初始冷却与现在之间的热事件部分擦去。

尽管此方法在理解热历史中具清晰的提高，但它缺少定量控制。例如，围限径迹长度的测量是主观地由它们所能被观察到的无限制深度范围作出的。另一方面，投影径迹长度是有偏差的，但是如果它们与投影的诱发径迹长度相比（在众数实验中）那么这些偏差是

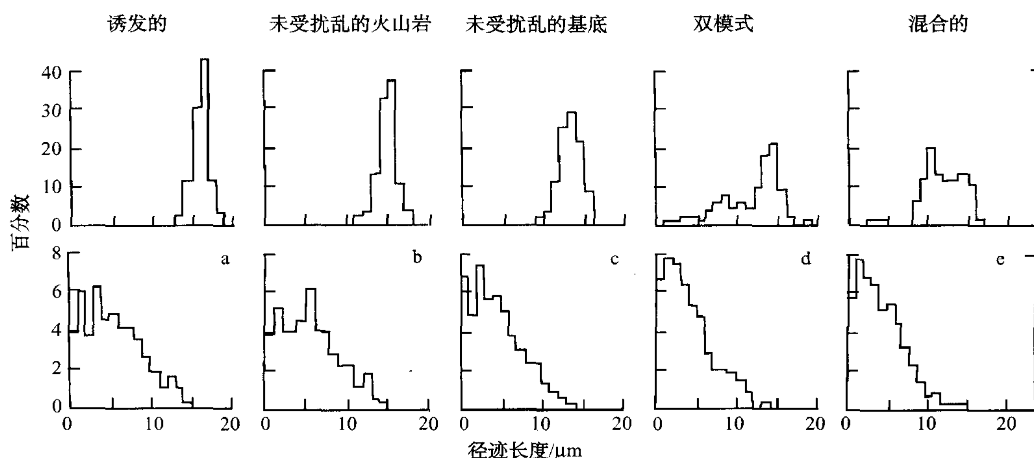


图 9-27　具不同类型热历史的磷灰石径迹长度（以总样品的百分数表示）的直方图

（据 Gleadow 等，1986）

上排为水平围限径迹；下排为投影径迹

可消去的。在这种情况下，Wagner（1988）证明，投影径迹长度分布的上端可提供热历史的定量限制（尽管由这些径迹平均长度提供差的控制）。

Wagner（1988）对比了超过 10 μm 长的自发径迹与超过 10 μm 的诱发径迹的百分比，得到比值“c_s/c_i”。选择 10 μm 值作为方便的截去长度，精确的数据并不是关键的，因为我们处理此值之上的自发与诱发裂变径迹的比值。Wagner 认为，上面定义的 c_s/c_i 比可用于研究 PAZ 的下限温度，因为最长的投影径迹对初始退火最敏感。这由实验室退火实验得以说明（图 9-28），在给定量的退火后保留下的超过 10 μm 的投影径迹分数与保留的总径迹分数作了对比。发现长的径迹分数（c/c_0）比总的径迹密度（ρ/ρ_0）的减少要快得多。

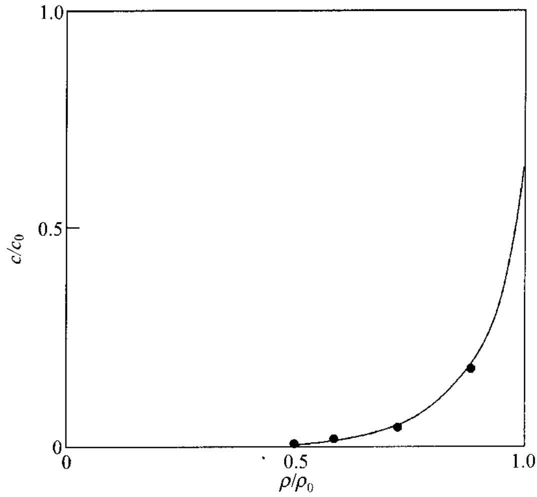


图 9-28　不同程度的实验退火后保留的大于 10 μm 径迹(c/c_0)的分数与保留的总径迹密度(ρ/ρ_0)对比

（据 Wagner，1988）

Wagner 等(1989)给出了来自 Otway 盆地的钻孔证据，以支持 PAZ 大约 60℃ 的低温截去(图 9-29)。60℃以上的钻孔温度处，具长度超过 10 μm 的投影自发径迹的比例接近 0。他们认为，在 60～90℃ 间的温度处长径迹的残余可能是因为更抗退火的 Cl 磷灰石。因此，单个研究(测定大约 1000 个自发和诱发径迹)可用来估计自岩石穿过 PAZ 上、下温度边界以来的时间。同时利用数字化仪作的投影径迹长度测量作为径迹密度计数。

Wagner 和 Hejl（1991）对超过从 0～15 μm（以 1 μm 为间隔）一系列截去长度（x）

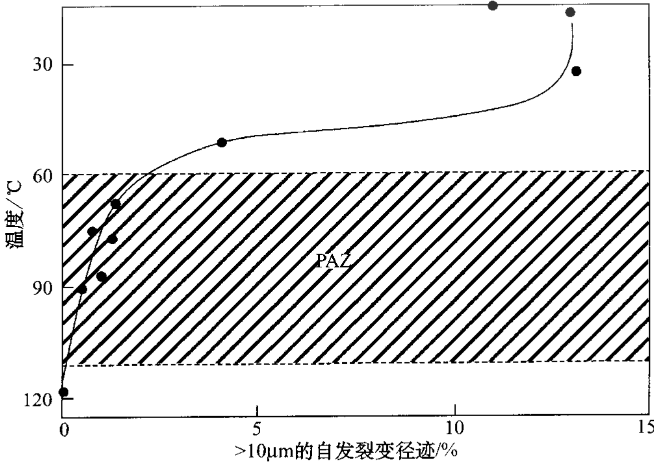


图 9-29　Otway 盆地钻孔中磷灰石中长度超过 10 μm 的投影自发裂变径迹百分数随钻孔向下温度变化图

（据 Wagner 等，1989）

说明了部分退火区的低温边界

所有投影径迹长度通过计算视裂变径迹年龄将上述方法一般化。相对于常规裂变径迹年龄（$x=0$），在不同 x 值处的标准化年龄（t）为

$$t = c_s\rho_s / c_i\rho_i \tag{9-9}$$

然后这些表面年龄可作成“年龄谱”图。这种图明显的东西是不同长度裂变径迹保存的截去是相对于温度，尽管可能不作为线性函数。因此，视年龄图本身就是温度对时间图。作为原始校正，我们可采用以下几点：

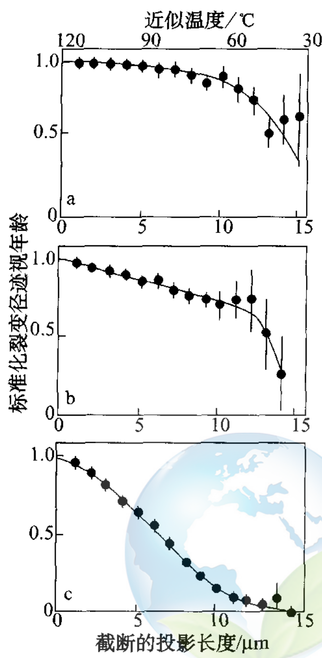


图 9-30　三个地质实例的裂变径迹年龄谱图

（据 Wagner 和 Hejl，1991，有修改）

a—鱼谷凝灰岩；

b—阿尔卑斯（Gotthard 山口）花岗岩；

c—巴伐利亚大陆深钻孔中的副片麻岩

1）0 径迹长度相应于大约标志着 PAZ 的上限温度 120℃ 的常规封闭温度。

2）Wagner（1988）给定 PAZ 下限温度处对 60℃ 的封闭温度截去长度为 10 μm。

3）15 μm 的径迹长度代表零退火情况，它可能维持在大约 30℃ 的环境温度处。

因此，原始温度校正已应用到截去长度标尺中。

Wagner 和 Hejl 为了开发此图的用途，对具不同热历史的三种岩石给出了裂变径迹年龄谱图（图 9-30）。来自科罗拉多的鱼谷凝灰岩（图 9-30a）表现出通过 PAZ 的迅速冷却效应，但确实表现出长径迹的某些丢失。因此，自喷发以来它或者遭受了中度热脉冲（因为几乎没有证据），否则就是环境温度足够引起某些退火。来阿尔卑斯山 Gotthard 山口花岗岩（图 9-30b）表现出通过 PAZ 较缓慢的冷却效应，由于均一，但迅速的抬升速率。最后，来自巴伐利亚的大陆深钻副片麻岩（图 9-30c）表现出样品经历了缓慢抬升的行为，但仍被埋藏。来自 2353m 深处的样品，具近 PAZ 低温限（= 上部深度限）70℃ 的环境温度。

上面的例子表明，年龄谱裂变径迹图可能是将来冷却过程研究的一重要工具。它们也表明，PAZ 不在 60℃ 处具显著的截去，而是要缓慢得多的低温限。使用这种方法的另外实例由 Grivet 等（1993）给出。

第十章　^{14}C 及其他宇宙成因核素的定年应用

地球经历了来自银河系宇宙射线的连续轰击。这些是以相对速度穿过星际间和行星间的原子核（主要为质子）。由地球截获的宇宙射线能量的净通量是低的：强度上相当于可见星光。然而，每个粒子的能量是非常高的，平均几十亿电子伏特（一气体分子在10000K 时，大约为 1 eV）。因此，宇宙射线能与物质强烈反应。

宇宙射线以两种方式产生不稳定核素：由对靶原子的直接轰击和由宇宙射线产生的快中子的中介作用。后者是由宇宙射线与大气分子的碰撞产生并由进一步的碰撞产生热动能而减慢。这些“热”中子能与稳定原子的核反应，形成放射性核素。因此产生的“宇宙成因”核素能用作定年工具和放射性示踪体。

宇宙成因核素的测定分为两个发展阶段。早期工作，几乎全都是放射性计数对 ^{14}C 的定年应用。最近，加速器质谱对宇宙成因核素领域产生了革命，可使 ^{14}C 的测定针对非常小的样品进行，并且首次可利用其他几个宇宙成因核素。

第一节　碳-14

宇宙射线产生的热中子与氮核的碰撞，通过(n、p)反应产生放射性碳的合理可能性：



$$^{14}_{4}N + n \rightarrow ^{14}_{6}C + p$$

随后迅速氧化成二氧化碳，并具放射性。此 CO_2 加入到碳循环。它可由植物的光合作用吸收或与水中的 CO_2 交换并最终以碳酸盐沉淀。

^{14}C 通过放出 β 射线以半衰期大约为 5700 a 衰变成 ^{14}N。因此，大气 ^{14}C 的活度是宇宙成因产生与放射性衰变之间的平衡结果。在它们的一生中，活的组织将与大气交换 CO_2，并因此保持与大气处于放射性平衡。然而，对于死亡体，这种交换应停止，于是组织中的 ^{14}C 随时间发生衰变。如果死亡时，碳样品中初始 ^{14}C 水平（A_0）能估计出，并且它随后保持封闭系统，那么通过测定它的现在活度水平（A），便可确定其年龄。这可表达为放射性衰变定律（由方程（1－5））：

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \qquad (10-1)$$

利用放射性碳作为定年工具的想法是由 W.F.Libby 提出的，为此，他在 1960 年获得了诺贝尔化学奖。

地球磁场偏转进入的带电粒子，因此赤道宇宙射线通量比极地通量低 4 倍（图 10-1）。因此，Libby 和他的同事调查的首要问题之一是究竟在地球的全部表面 ^{14}C 的现今活度是否均一。在现代树中没有发现纬度效应（Anderson 和 Libby，1951），并且发现的平均比活度是每分钟每克 15.3 个分解（dpm/g）。因此，大气中 ^{14}C 在其被植物吸收前的地理均一化看起来是正确的。

说明大气 ^{14}C 均一化的更近数据偶然由大气核爆炸提供。图 10-2 说明，从大气试验来

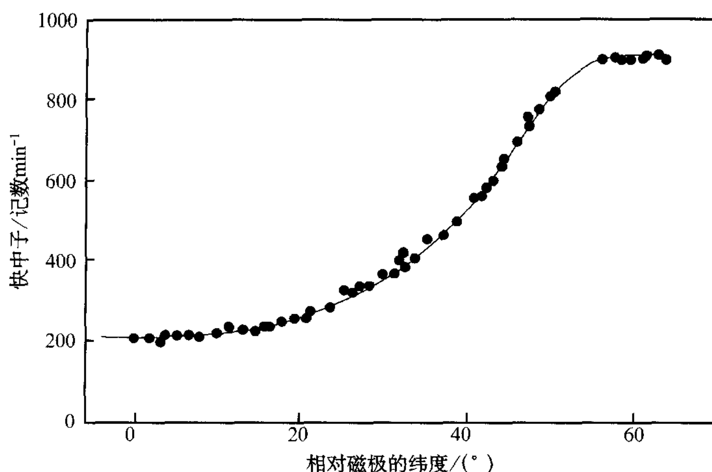


图 10-1　作为纬度函数的宇宙成因中子通量图

（据 Simpson，1951）

说明了宇宙射线强度的地理变化

的过量^{14}C加入后围绕全球不同地点的^{14}C水平（Libby，1970）。世界范围的均一化在仅仅两或三年后就出现了。1965 年后，Mojave 沙漠样品的恢复速率表明，由表层海水的大气缓冲时间稍长（17 年），但相对于^{14}C半衰期仍是非常短的。

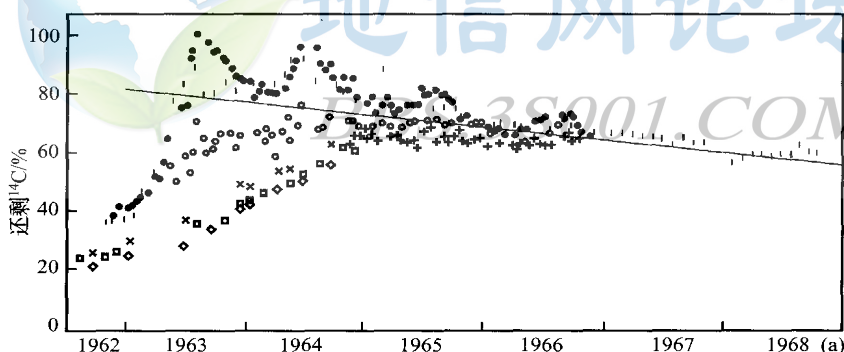


图 10-2　大气核试验高峰期间及以后全球不同地点测定过量（核爆炸产生）大气^{14}C

（据 Libby，1970）

□ 71°N；ı Mojave 沙漠（36°N）；× 18°S；+ 21°S；◇ 38°S；● 41°S；○ 9°N

Libby（1952）也假定在全部时间内具恒定的^{14}C活度，是恒定的产生与衰变率之间平衡的结果。因此，现代海洋有机组织的^{14}C活度等于过去的初始活度。根据复杂有机分子在死后不能与环境交换碳，封闭系统的假设是正确的。然而，在许多碳酸盐中这种交换作用可以发生，使得它们作为定年物质具较低的可靠性。

Libby 由四个最精确的实验室计数测定值加权平均确定的^{14}C半衰期为 5568 ± 30a，它们都紧紧围绕平均值分布。上述假设由对 9 个测试样品^{14}C定年与历史年龄间的良好吻合得到支持（图 10-3）。

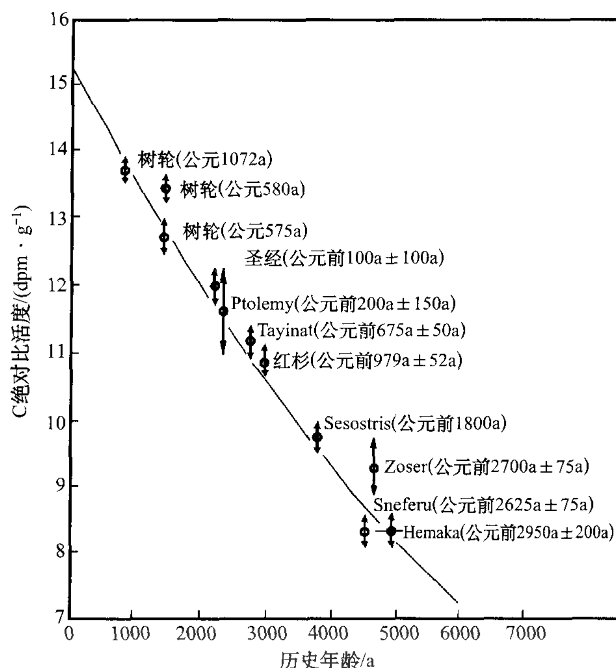


图 10-3　已知年龄的考古样品中测定的^{14}C活度（每克碳每分钟的分解数）对依据现代树木和 5568 a 的半衰期的预期活度图解

（据 Libby，1952）

由光合作用在 CO_2 的自然还原到碳过程中及实验室的分析制备过程中（如碳燃烧成 CO_2），碳同位素之间的可能发生同位素分馏。这是由于较轻同位素较弱的键合，并因此有较大的反应性。为了估计自然和实验室过程中^{14}C 和^{12}C 间的分馏，Craig（1954）提出样品的$^{13}C/^{12}C$ 由质谱测定。因为分馏取决于质量，$^{14}C/^{12}C$ 的分馏将两倍于$^{13}C/^{12}C$ 分馏。后者相对于皮狄拟箭石（简称为 PDB）标准表达为（Craig，1957）

$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{sample}}{(^{13}C/^{12}C)_{PDB}} - 1\right] \cdot 10^3 \qquad (10-2)$$

该分馏因子能直接转换，利用图 10-4 对^{14}C 年龄校正（Mook 等，1983）。该图中，表示了各类型样品的正常 $\delta^{13}C$ 成分。因为“现代树木”作为校正^{14}C 计数设备效率的参考点，必须相对于此类型物质进行年龄校正（图 10-4），它具有正常的或“校正” －25‰的 $\delta^{13}C$ 值（相对于 PDB）。在海洋碳酸盐中，因为此效应由表层海水发生 400a 的^{14}C 年龄偏移，必须减去。

一、常规^{14}C 法

（一）^{14}C 计数测量

放射性碳法的发展是随着低水平计数技术的提高而发展。^{14}C 的比活度低，对于现代树木得到最大每分钟每克 13.6 个衰变的计数率（dpm/g），但对于 50 ka 老的样品仅 0.03 dpm/g。并且，最大 β 能非常低（156keV）。因此，在一非零厚度的固体源中大部分粒子将被样品中的其他碳原子吸收。

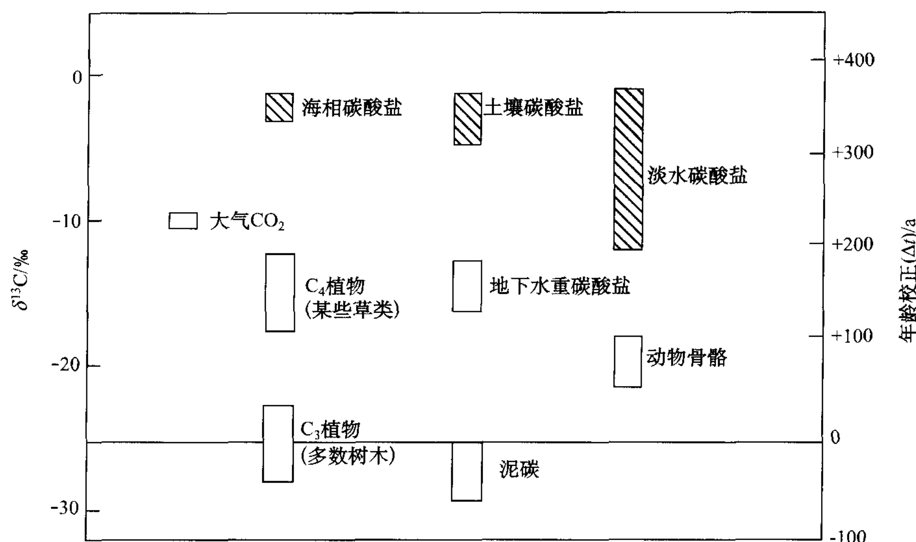


图 10-4 不同物质中的碳同位素的分馏效应

（据 Mook 和 Streurman，1983）

必须校正到 C_3 植物的 ^{14}C 年龄；碳酸盐类以斜线表示

Libby 的早期 ^{14}C 活度测定是对固体碳样品使用“屏蔽墙”（screen wall）盖革计数器。然而，此法不久被气体计数器中的 CO_2 分析取代（de Vries 和 Barendsen，1953）。CO_2 非常易于制备，但在气体计数器中粒子在没有达到探测器前由于吸收而有丢失计数的危险。

不足的是将由气体计数器测量的活度的天然背景水平（来自天然物质的宇宙射线和 γ 辐射）远远高于样品本身的活度水平。因此，采用两种屏蔽技术。第一是本身具低活度水平（如“古老”铅）的厚壁进行屏蔽；第二种是直接围绕气体比例计数器安置盖革管的排列。电子学上盖革管以“反一致性”连接到比例计数器。如果一高能粒子，如宇宙射线，进入到屏蔽中，它将与比例计数器几乎同时起动盖革管，并且将两个信号抵消掉。

（二）封闭系统假设

在碳的地质学的一生中，在放射性定年中从系统中的丢失通常并不存在问题。然而，外来环境碳的污染可能是主要问题。为了排除这些污染，已经提出了严格的样品准备程序。

对于考古目的当定年树木或木炭，想测定树被砍下的时间。因此，惟一必要的是排除死后与环境的交换。对此，称之为 AAA 处理的酸-碱-酸淋洗处理被证明是有效的（Olsson，1980）。这三步为：

1）用 4％的 HCl 在 80℃24 小时淋洗除掉糖、树脂、土壤碳酸盐并滤去腐殖酸。

2）用高达 4％NaOH 在高达 80℃ 至少 24 小时淋洗去除过滤的丹宁酸（这一步也去掉部分木质素）。

3）重复步骤 1）以除去在碱性步骤中吸收的任何大气 CO_2。

全过程大约除去原始碳的 50％。

当为校正研究定年树轮时，目的是很不同的。这种情况下必须仅采样对应于年轮在增长年留下的物质。这要求所有在该树随后生长中沉淀下的物质（如木质素）必须被淋洗

掉。这可通过插入步骤 1）a 到上述程序中来达到。该程序中木片在 70℃ 稀醋酸中由连续加入几乎等重的高氯酸钠粉末被漂白。该程序除去了高达 75% 的碳，留下纯纤维素残余作分析（Mook 等，1983）。

当定年骨头时，所有无机碳酸盐部分必须用非常稀的 HCl 淋洗去除。因为这部分总是与地下水交换碳。骨中的有机碳部分以胶原质形式，它抗死后交换。对骨头处理的不同方法由 Olsson 等（1974）作了描述。用酸淋洗已证明改进了珊瑚放射性碳年龄的精度。

（三）初始比值

随着放射性碳测量变得更加精确，在历史物质和放射性碳定年间的系统年龄差别表明，大气中的 ^{14}C 活度水平随时间变化。这种 ^{14}C 活度的时间变化的首个证据由 Suess（1955）提供，他发现 20 世纪的树木在活度上相对于 19 世纪的亏损 2%。这是因为放射性碳被通过燃烧化石燃料引入到大气中的“死”碳稀释所致（核试验后来通过加入 ^{14}C 到大气中驱使此平衡向另一方向）。随后，de Vries（1958）发现 17 世纪后期的树木比 19 世纪树木具大约高 2% 的活度。这两个异常有时称为“Suess”和“de Vries”效应。

^{14}C 活度上的长期变化的发现引出了各种模式试图解释这种记录。Forbush（1954）观察到 11 年周期的太阳黑子活动与宇宙射线强度呈逆相关关系。这是因为太阳活动的高水平（以黑子活动增加为标志）引起离子化粒子的太阳风增加，它扩展太阳磁场并将银河系的宇宙射线偏离地球。Oeschger 等（1970）的计算表明，同温层的宇宙射线通量在太阳的最小活动期相对于最大活动期接近加倍。

因为历史记录可得到太阳黑子活动的频率，这便提供了作过去 1500 年宇宙射线强度图的方法，也就是 ^{14}C 的变化。Stuiver（1961）完成了这些计算，并提出在 17 世纪后期的太阳黑子最小能解释“de Vries 效应”的那时 ^{14}C 活度最大。这得到了由 Stuiver（1965）使用更详细的 ^{14}C 数据的证实（图 10-5）。

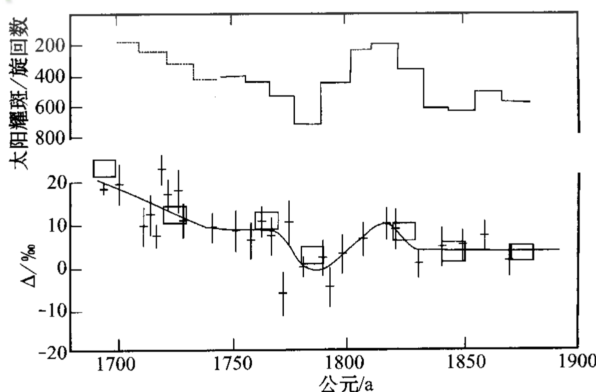


图 10-5　太阳黑子活动与 ^{14}C 相对活度（以 Δ 表示的千分数）图

（据 Stuiver，1965）

说明了 17 世纪和 18 世纪的一致反相关性；最佳拟合线用两套 ^{14}C 数据（误差盒与误差十字）绘出

^{14}C 活度曲线的范围较好地后推到公元前，揭示了大的长期变化。另外，短期效应归结为太阳的宇宙射线产生变化（Suess，1965）。Elsasser 等（1956）预测，如果地球磁场强度表现出长期变化，像由 Thellier（1941 及以后）所提出的那样，那么，这将影响大气

的古宇宙射线通量事件，并因此影响^{14}C产生。然而，与地球磁场强度偶然关系的有力证据直到 Bucha 和 Neustupny（1967）提供了更广泛的古地磁强度测量才建立起来。这些数据揭示具全球性的地球磁场强度的正弦曲线变化，并且与放射性碳和绝对年龄间的正弦曲线偏离相匹配。

通过模拟古地磁强度变化对^{14}C活度的影响，Bucha 和 Neustupny 几乎能精确地匹配树轮和放射性碳时标间的偏差（图 10-6）。与历史定年的树木对比，除了此曲线被解释为向上大约 100 a 外，表现出非常类似的结果。这可能是树木增长与利用间的平均时间滞后所致。因为 Bucha 和 Neustupny 的模式联系放射性碳与绝对年龄间对全球磁场变化的长期偏差，它也意味着该偏差应具有系统的世界范围性质。因此，它给出了建立精确系列校正的根据，那么它可用于“常规”放射性碳年龄到日历年龄的世界范围校正。

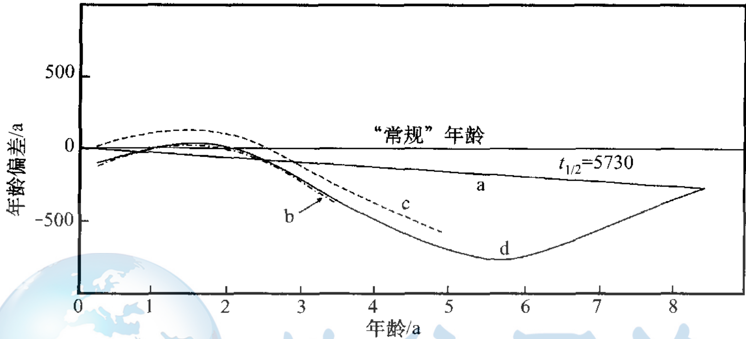


图 10-6 “常规”放射性碳年龄（半衰期＝5568 a）与其他年龄测定间的年龄偏差图解

（据 Bucha 和 Neustupny，1967）

a—使用半衰期 5730 a 的放射性碳法；b—树轮年代学年表；c—历史年表；

d—使用半衰期 5730 a 并校正地球磁场强度变化的放射性碳法

（四）树木年代学

很快就认识到对于初始^{14}C变化校正“常规”^{14}C时标的最精确方法是综合放射性碳定年与树轮年代学。过去 30 年很大的努力都放在此任务上。

通过使用有发育障碍的狐尾松已经成功地作了最长的树木年代学校正。当此工作开始时，此种属当时被称为 *pinus aristata*。然而，现在通常称之为 *pinus longaeva*。这种树的半沙漠习性导致其长寿命，死后保存好。根据几个活树和来自加利福尼亚中东部白山 17 个死的树木标本，Ferguson（1970）更正了连续的主要年代学向后推至超过 7000a（图 10-7）。这套现在扩展到大约 8700 年（到 6700B.C.），并且包括在大约 4600 年老的最老活树（Ferguson 等，1983）。

Suess（1970）给出了一套对来自 Ferguson 采集的狐尾松的 315 个放射性碳测量数据，并利用它构筑了从公元前 5200 年到现在的连续校正曲线。该曲线的最显著的特征之一是具波长 100～300 年的大量“波动”的存在，叠加在上面讨论的长期变化之上。因为他的校正曲线是由肉眼通过测量点画出的，而不是使用统计曲线拟合，Suess 受到了众多的批评。其他许多研究者（晚至 Pearson 等，1977）仍坚持由 Suess 鉴别出的次级“波动”是数据中人为的统计误差，并且没有真实意义。然而，这是一个不真实的模式，因为已知的

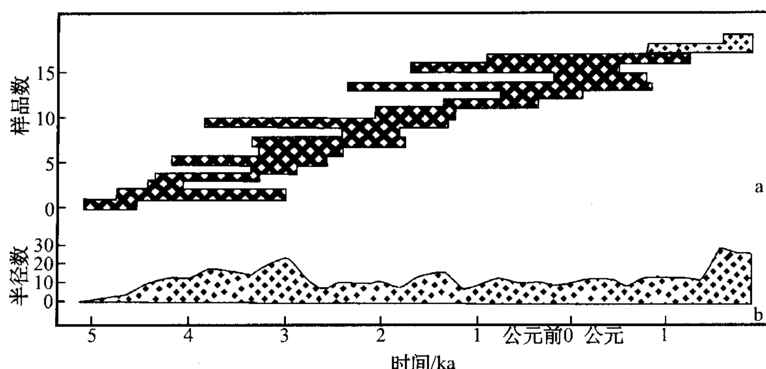


图 10-7 依据年龄迭错的活与死的狐尾松样品的主树轮年代

（据 Ferguson，1970）

a—每个样品的范围；b—取得原始数据的总半径数

公元 17 世纪“de Vries 效应”具有类似的范围。古放射性碳记录中（公元前 3500 年）的“Suess”波动的真实性最后由 De Jong 等（1979）建立。这些波动在图 10-8 中被看作所示的 9000 年校正曲线中叠加在长期^{14}C变化上。

校正曲线的卷绕的形状引入了许多期内^{14}C定年的模糊性，因为单一的放射性碳年龄能对应于多于一个的历史年龄。这些模糊性有时可通过应用历史限制加以阐明。另一种方法，如果一样品跨越能被测定的多于 50 个增长年轮，在树木定年中这种模糊性就可以避免。那么，这种年轮系列构成小的与已知校正曲线摆动匹配的“浮动”校正曲线，从而得到树木样品增长精确得多的时间跨度。Suess 和 Strahm（1970），他们相对狐尾松校正曲线定年来自 Auvernier（瑞士）浮动树轮系列（图 10-9）时说明了这种方法。该程序使得 Auvernier 物质的年龄误差从几百年减小到几十年。

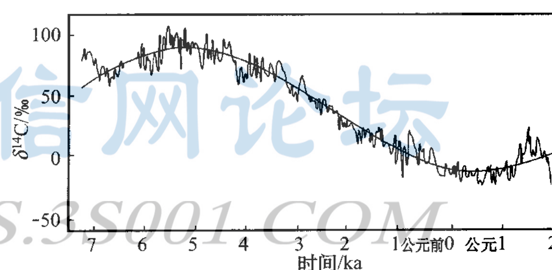


图 10-8 过去 9000 年中大气^{14}C活度的变化

（据 Bruns 等，1983）

根据“连续的”狐尾松和“浮动的”欧洲橡树年代以同位素分馏的千分偏差表示

为了获得最高质量的校正曲线，应分析单一树轮样品。狐尾松树小，分析上样品量有限，限制了测定精度。然而，“波动匹配”浮动树轮年代学与连续的狐尾松校正曲线能允许利用较大树作更详细的曲线校正。

在欧洲，用于详细校正的最重要树是橡树（*Quercus petraea*）。这是因为橡树由于其增长方式很少缺失年增长轮。相反，广泛分布的桤木（*Alder*）可缺少其年轮高达 45%（Huber，1970）。因为橡树长的寿命，大树表现出死后良好地抗衰变，是理想的测定对象。在北美，使用如道格拉斯冷杉（*Pseudotsuga menziesii*）这样的大树和巨红杉（*Sequoia gigantea*），过去 1500 年的^{14}C被详细校正（Stuiver 等，1986）。该曲线在 1985 放射性碳商务会议上被采用为国际标准（Mook，1986）。

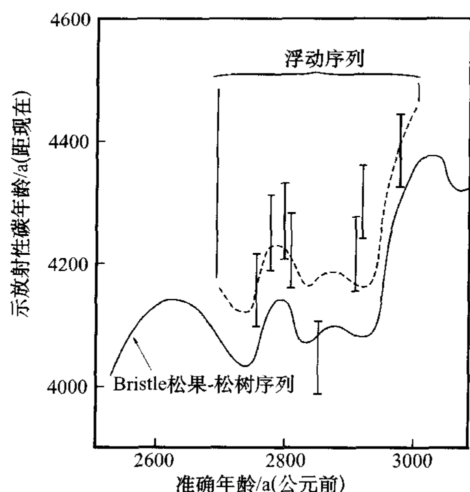


图 10-9 树木样品^{14}C数据与校正曲线的对比
(据 Suess 和 Strahm，1970)
说明了“波动匹配”的应用；虚线是对实测数据提出的拟合，以误差棒表示

如果浮动年代学来自地理上接近校正年代学的地区，甚至也有可能进行更精确的定年。因为有“波动匹配”的放射性碳数据来获得误差为几十年的历史年龄，那么，树轮宽度本身匹配于浮动与校正物质之间，以获得精确的年龄。然而，该方法要求两年代学来自具相同气候的区域，因此产生类似的增长变化。

Hillan 等(1990)使用该程序测定了来自 Somerset(英格兰)的新石器时代的木质路年龄及其可能的建造年(公元前 3806 年)。该年龄是根据 10 块木头具有年龄为公元前 3807 年/或 3806 年树皮表面的事实,因此,它们必定是在那个日历年砍下的。具树皮年龄为公元前 3800 年的单个样品可能代表对该路的后来修理。此工作表明,因为树木年代学对世界更多区域是完全的,它将更加可能定年大的树木样品及其被砍倒的确切年龄。

一些研究者声称，来自单一太阳黑子旋回的树木中相当大的^{14}C变化（20‰）（Baxter 等，1973；Fan 等，1986)。然而，在此时标上大气^{14}C变化并不与 Stuiver 和 Quay（1981）的实验数据相一致。后者模拟了太阳黑子旋回小的（4‰）^{14}C变化，处于测量精度限以内。

（五）铀系校正

已作了许多努力来扩展超出树木年代学极限的^{14}C时标校正。这些主要是使用纹泥湖沉积物（Tauber，1970）或冰心（Hammer 等，1986)。然而，这些方法涉及到定年点间长的内插，根据估计的沉积或降水速率。结果，它们并不是非常精确的。

Bard 等（1990 a）通过使用质谱铀系分析在扩展放射性碳校正上前进了一大步。该方法被用来确定先前^{14}C分析的 Barbados 珊瑚的绝对年龄。考虑到碳酸盐中封闭系统行为的误差，该方法由分析小于 10 ka 老的样品来证明。在大气与海水库间 400 a 的校正后，这些给出与树木年代学时标良好吻合的年龄。较老样品的结果给出于 $\Delta^{14}C$ 活度（相对于现在树木）对 U－Th 年龄图上（图 10-10)。10～15 ka 范围内的样品给出的 $\Delta^{14}C$ 活度良好地位于地磁场强度数据预测值的误差内。老于 15 ka 的样品初始给出更离散的数据（图 10-10 中空心圆)。然而，强酸淋洗后^{14}C 测量的重复分析给出更一致的结果（Bard 等，1990b，1993)。

Mazaud 等（1991）对比了依据改进的地磁强度记录的^{14}C的产生模式与珊瑚数据。珊瑚数据与预测的^{14}C活度曲线间的良好吻合表示，大气与水圈中长期活度变化大部分可由变化的宇宙射线产生加以解释（相应于磁场的长期变化)。因此，气候影响（能影响大气与海洋碳酸盐库间的^{14}C平衡）必定只起从属作用。然而，Stuiver 等（1991）认为，由海洋循环中的变化通过从海洋碳酸盐释放^{12}C，气候对大气的$^{14}C/^{12}C$活度比可具次级影响。对此过程在树木年代学的时标内还没证据，但在最后的脱冰川化的主要气候再调整过程中可能发生过。

Edwards 等（1993 a）对于公元前 8～14 ka 期间由更详细的珊瑚研究证明了该想法。他们发现在公元前 12 ka 与 11 ka 间 ^{14}C 活度上显著的迅速降低，他们将它归结为由“死”碳对大气 ^{14}C 的稀释。这是由于在北大西洋循环中变化所致，它也可引起新仙女（Younger Dryas）冰川事件再发展。因此，认为气候变化短期能扰动地磁场对大气 ^{14}C 活度的整个控制。进一步要求对珊瑚的详细研究来证明此模式。

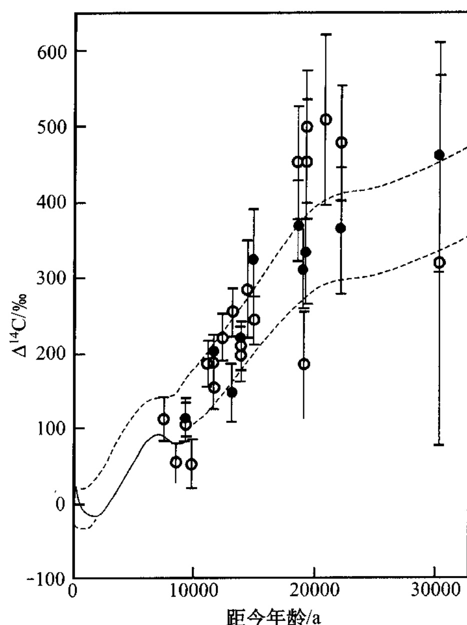


图 10-10 $\Delta^{14}C$(相对于树轮年代学定年的现代树木)(粗曲线)与 U-Th 分析(空心与实心圆)图解

(据 Bard 等，1990a，b)

●和○符号分别代表淋洗与未淋洗的放射性碳分析；虚线指宇宙成因理论模式预测的 ^{14}C 活度的范围

二、^{14}C 加速器质谱法

在宇宙成因核素的测定中对放射性计数，质谱是潜在的有力选择，因为它使用样品中该核素的每一个原子。相反，计数测定仅使用在测量实验中衰变的少数原子。如果衰变率非常高（相应于小于 1 ka 的半衰期），那么后一方法可能是最有效的。然而，对于长寿命核素，质谱有能力胜过计数法。

宇宙成因核素对于相同元素的其他同位素和其他元素的同量异位素干扰以非常低的丰度为特征。前一问题以即使是现代碳最高的 $^{14}C/^{12}C$ 比（1.2×10^{-12}）将引起如通常地质学家所用的“常规”仪器的质谱计中不可接受的大的峰尾这一事实为例。这类仪器典型地在铀质量处的“丰度灵敏度”为 10^{-6}，在碳质量处可减少到 10^{-9}。

丰度灵敏度可通过在“常规”质谱计中增加它的大小、引入静电过滤器并通过增加加速电压和磁流改进到足够测定 ^{14}C。后面的方法分别过滤和压制由离子源发射的离子能的散布。加速器质谱通常具有所有这些特征，但它们对加速器质谱（AMS）不是主要的。在 AMS 中使用的串列式加速器的主要特征是电价交换过程，它去除分子干扰并达到非常高的离子能，可使低能探测器分辨原子的同量异位素。

像许多技术一样，AMS 开始作为一种方法寻求应用，但以其自身的正确性迅速成为一种有用的工具。在将来，激光诱导共振离子化在排除同量异位素干扰上可能取代加速器的作用（Labrie 和 Reid，1981），但现在 AMS 是主导方法。

串列式加速器的本质是在百万电子伏特范围由正电压对负离子的初始加速，随后通过离子束的电价交换，之后正离子被加速返回到零电压。在电荷剥夺过程中，不同元素的同量异位素常常行为不同，使它们随后分离，而分子离子的同量异位素干扰被破坏掉。电价剥夺可由离子束通过剥夺电子的气体（如氩）、薄的石墨膜或（在非常高能量的加速器中）薄的金属箔来完成。碳的实验已经证明，电价剥夺到 +3 价状态常常是最有效的，因为三价的 CH_2 分子离子还没有观察到（Litherland，1987）。这便避免了用高分辨的磁分析器由它们的质量缺陷来分辨分子离子。

^{14}C、^{26}Al 和 ^{129}I 的测定可在低能串列加速器上完成（Litherland，1980；1987）。在这种情况下，原子的同量异位素：^{14}N、^{26}Mg 和 ^{129}Xe 并不形成稳定的负离子，因此，在离子源上完全分离（如 Purser 等，1977）。然而，原子 $^{14}C^-$ 离子与分子 $^{12}CH_2^-$ 的分离取决于串列加速器的电荷剥夺阶段。

由 AMS 所作的多数 ^{14}C 分析现在是在固体石墨样品上完成的。典型的准备方法是 CO_2 的催化还原。然而，Bronk 和 Hedges（1987）已试验了使用 CO_2 气体离子源。为了达到现代碳每秒 15 个离子的 ^{14}C 离子束，必须产生 2 μA 的"强" ^{12}C 离子束。通常使用铯溅射源可达到此目的，通过用来自离子枪的 Cs^+ 轰击样品喷射出负碳离子。AMS 放射性碳测定的效率由 1 mg 碳产生的计数率与来自 1 g 全碳的 β 计数率相同的事实得到说明。然而，一 55 ka 的碳样品得到 2 μA ^{12}C 离子束仅具每分钟一个离子的 ^{14}C 计数率（相应于 $^{14}C/^{12}C$ 比值大约为 1.2×10^{-15}）。

溅射源产生的具不同能量的离子束。加速到几十千伏后，在离子束准备到加速器前必须使用静电分析器将这些加以"整理"。另外，为了由 ^{12}C 束与气体分子的碰撞使 ^{14}C 散射最小化，有必要在加速器前用磁分析器将主要与微量离子束分开。

在 ^{14}C 定年中，最有效的电荷剥夺介质是由串列加速器的中央超高电压"剥夺通道"中的较高气压提供的。串列发生器两端的加速管的差分泵能维持其压力比剥夺通道中的低 5000 倍（Litherland，1987）。电荷剥夺过程在正离子束产生电价态范围，如仅大约 50% 离子具选择的电价。因此，加速器系统必须在未知样品分析前相对于已知 $^{14}C/^{12}C$ 比值的标样校正。使用 3MV 加速器 $^{14}C^{3+}$ 产生对放射性碳测量是理想的，但来自 1.4MV 加速器的 $^{14}C^{2+}$ 离子也可使用（Lee 等，1984）。

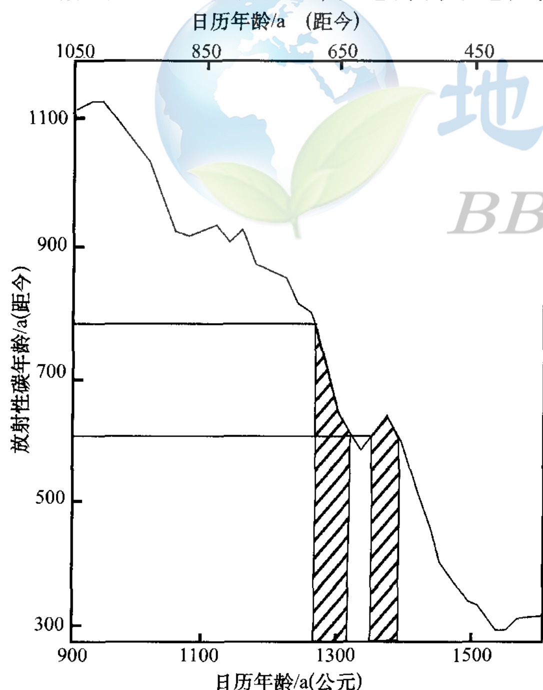


图 10-11 意大利都灵裹尸布的"常规"放射性碳年龄转换成日历年龄的解释

（据 Damon 等，1989）

年龄限以 95% 的置信水平（2σ），包括校正曲线的估计误差；两个可能的日历年龄范围（斜线区），较新的由历史数据排除

非常高能的正离子束（通常 >1MeV）可使用测定收集离子能量及丰度的离子化计数器。这便提供了分辨任何在 ^{14}C 离子束中残余分子的最终方法（可能加速后重新结合）。

AMS 对放射性碳分析应用的范例是意大利都灵的裹尸布定年（Damon 等，1989）。尽管在 1350 年提出它是中世纪的"图标"，但现它被认为可能是基督的寿布。AMS 分析的到来提供了对使用总共仅 7 cm^2（150 mg）衣物的纤维作绝对定年的机会。它被分发到亚利桑那、牛津和苏黎世的大学实验室。主要担心的是该织物可能在它长期作为遗物的历史中被污染了。因此，每个组对各自所得的衣物样品作了大量不同的清洗程序。另外，每个组定年了

不同已知年龄的三个控制纤维样品以形成实验室间重现性的总体印象。

来自三个实验室的结果，在不列颠博物馆独立比较，良好吻合，尽管该裹尸布本身得到比控制样品差的重现性（可能是由于污染）。该裹尸布的“常规”放射性碳年龄（B.P.）使用 Stuiver 和 Pearson（1986）的校正曲线转换成日历年龄。对常规年龄的 95% 置信限在校正曲线中包含技术上产生两个可能日历年龄范围的变形，A.D.1262～1312 a 和 1353～1384 a（图 10-11）。然而，因为该裹尸布在 1350 年后继续展示，后一范围能幸运地依据历史基础将其排除。结论是该裹尸布的亚麻来自于生长于 A.D.1290±25 年的棉花，因此它是中世纪的人造物。

第二节　铍-10

大气中宇宙射线直接与氮和氧原子反应，引起散裂（碎片）进入到 Li、Be 和 B 轻原子中。在这些原子中，产生的核素之一是不稳定的^{10}Be。宇宙成因的^{10}Be 也能就地产生于暴露岩石的表层中。

^{10}Be 通过纯 β 衰变成为^{10}B。由放射性计数在天然物质中首次被观测到（Arnold，1956）。然而，即使在那时，Arnold 认识到质谱可能取代放射性计数作为^{10}Be 测定的方法。这是因为 1.51 Ma 的相当长的半衰期（Hofmann 等，1987），使得天然样品的^{10}Be 分析的计数成为非常无效的过程。例如，McCorkell 等（1967）用 1200 t 冰水由 β 计数对格陵兰冰作^{10}Be（和^{26}Al）测量。相反，Raisbeck 等（1978）对类似的物质仅 10 kg 冰水第一次作了 AMS 测定。

分析上，由 AMS 对^{10}Be 的测定类似于^{14}C，但涉及到一些另外的复杂性。因为 Be 并不形成稳定的负离子，必须使用 BeO，对于^{10}BeO$^-$的同量异位素干扰是严重的问题。这由离子束通过其压力调整到完全停止^{10}Be 发射的吸收气体（在探测器前）加以克服。由 AMS 产生的^{10}Be 离子束的高离子速度可使它通过达到探测器，它由最终吸收离子束的表面障碍探测器前的气体离子化计数器组成。第一个探测器测量当它们与室中气体分子碰撞时离子的能量丢失（ΔE）（它与原子序数有关）。第二个探测器测量剩余能量。使用此双变判别式，^{10}Be 离子便能从其他信号中解出（图 10-12）得到非常低的背景。样品的^{10}Be 含量由相对于加入的^{9}Be 稀释剂测出并由经常的标样分析的仪器质量歧视标准化。

一、大气中的^{10}Be

^{10}Be 通过附着气溶胶进入到水循环，由沉降作用将其清除。结果，在大气中不像^{14}C，它具非常短的滞留时间（大约 1 周到 2 年），在它“降落”前在大气内部并不是均一的。

最初打算用（Raisbeck 等，1979）降水的^{10}Be 分析可限制全球的平均^{10}Be 产率。然而，两个因子使降水中的^{10}Be 通量测定复杂化。一是相当富 Be 的土壤粒子被大气捕获的倾向并引起雨水的次生污染（Stensland 等，1983）。一旦这种效应除掉，单个沉积事件仍产生出具非常可变的^{10}Be 含量（Brown 等，1989）。

衡量土壤再悬浮^{10}Be 丰度的效应，方法之一是将其与^{7}Be 数据比较。后者具相当类似于^{10}Be 的大气产率，但由于它非常短的半衰期（53 天）在土壤中含量要低得多，用 γ 计数测定。评估此效应的另一方法是对比大陆与海洋的^{10}Be 沉积速率。Brown 等（1989）为了证明在温带纬度它的行为，在分析夏威夷和美国大陆的^{10}Be 沉降中使用了这两种方法。夏

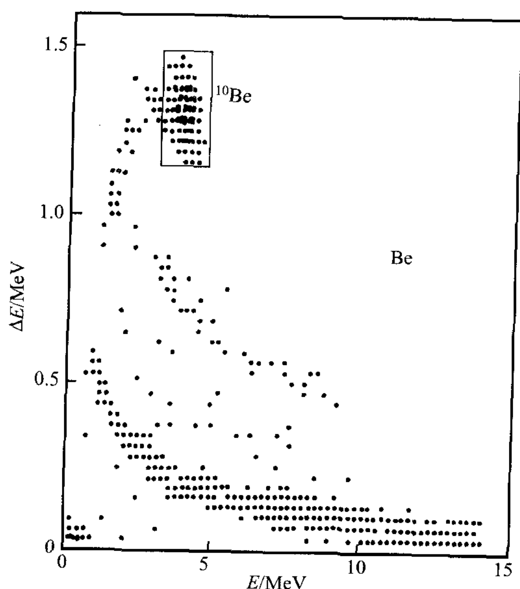


图 10-12 典型地质样品的 ΔE 对 E 图解
（据 Brown 等，1982）
说明了^{10}Be 与其他核素的分辨，点的大小代表每一单元的计数（最小为 1 个计数）

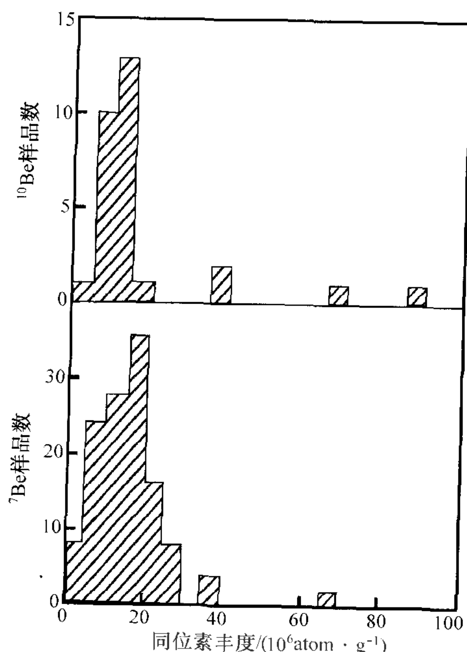


图 10-13 夏威夷 MaunaLoa 与伊利诺伊 Bondville 降水中^{10}Be 与^{7}Be 浓度直方图
（据 Brown 等，1989）
前者是积累的周降水，后者是单次降雨

威夷降雨的平均^{10}Be 含量（那里大气土悬浮可忽略不计）非常类似于美国伊利诺伊雨中的^{7}Be（图 10-13），但是在两种情况下几个事件得到非常大的相对含量。

单次降雨中^{10}Be 含量的变化性使得测定中纬度地区的精确年通量变得困难。这些数据作为纬度函数的总结（图 10-14）表明了这些估计的变化性（Brown 等，1992）。然而，在热带纬度处年^{10}Be 通量的估计是更可重现的。根据宇宙射线强度是纬度的函数（Lal 等，1967），后者与全球 10^6atom/cm^2/a ^{10}Be通量估计良好吻合。因此，现在，图 10-14 中的曲线代表了大气^{10}Be 通量的最佳有效估计。

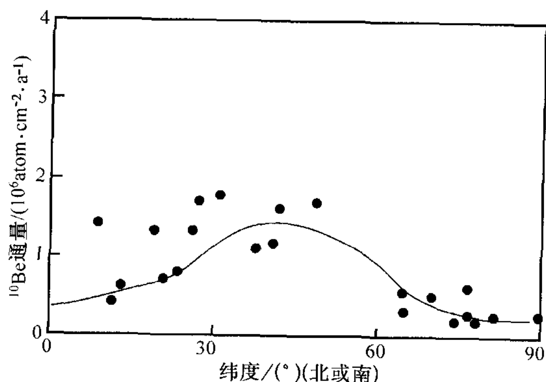


图 10-14 作为纬度函数的降水中^{10}Be 年通量经验估计的总结
（据 Brown 等，1992）
这些与依据宇宙射线强度的理论模式（由曲线表示）进行对比

大气^{10}Be 积累于雪和冰中，但其半衰期太长以致不能定年这种沉积。然而，它可用作气候变化的示踪体并理解大气中调节宇宙成因^{14}C产生过程。Raisbeck 等（1981a）对南极东部 Dome C 站 906 m 长的冰心作了首次这类详细研究。该冰心根据氧同位素与^{14}C定年的海洋沉积物的相关性确定年龄。

该冰心顶部 40 m 的详细研究揭示大约在 1700A.D. 的^{10}Be 最大值，它与那时^{14}C的 de Vries 最大效应和“Maunder”的太阳黑子最小相关（Eddy，1976）。结果，这些数据支持宇宙射线强度的太阳调节模式。

来自世纪营和 Milcent 站的格陵兰冰心的随后研究（Beer 等，1984）证实，^{10}Be 最大与 Maunder 的太阳黑子最小相对应（图 10-15）。另外，Beer 等（1985）完成了来自 Milcent 冰心的非常详细的同位素数据的傅立叶变换分析。这揭示了具9～11 年周期，等于“太阳黑子周期”时间的次级^{10}Be 变化，都在 Maunder 最小之前和期间。Beer 等从这些发现得出的结论是：即使当太阳黑子实际上不可见时，太阳活动继续变化。

与过去 500 年^{14}C 和^{10}Be 数据间的良好吻合相反，全部 Dome C 冰心的勘测性研究（Raisbeck 等，1981a）揭示了^{10}Be 与^{18}O 的强相关性，它是因为末次冰期的气候影响所致。没有观察到与地磁场强度间的明显关系，地磁场 6000 年前达最小值并认为其控制长期的^{14}C 变化。Yiou 等（1985）通过将末次冰期期间的^{10}Be 最大值归结为那时较低的降水，提出此问题的部分答案。这将从大气清除去相同量的^{10}Be,但集中于冰的下部，引起^{10}Be 记录被压缩。

南极 Dome C 的长期数据再一次与来自世纪营的结果匹配（图 10-16）。Beer 等（1988）提出两个可选择的模式来解释^{10}Be 与地磁强度数据间相关性缺失。一种解释是长

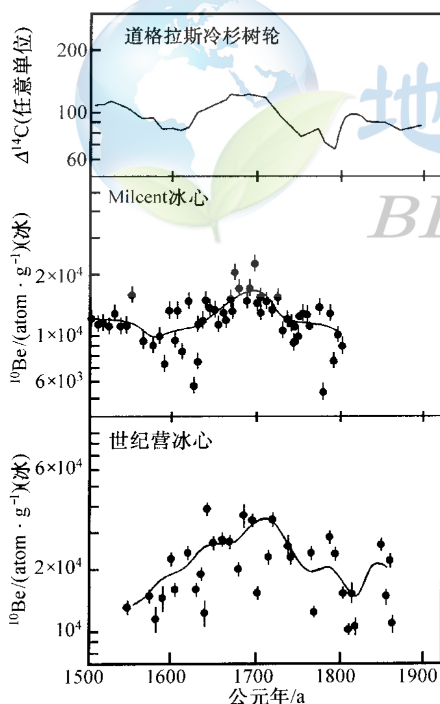


图 10-15　过去 500 年间 Milcent 与世纪营冰心中^{10}Be 变化图

（据 Elmore 等，1987）

与树轮中年龄校正的^{14}C 水平一起对比，通过^{10}Be 数据的曲线代表大约以 30 年为单元的平均

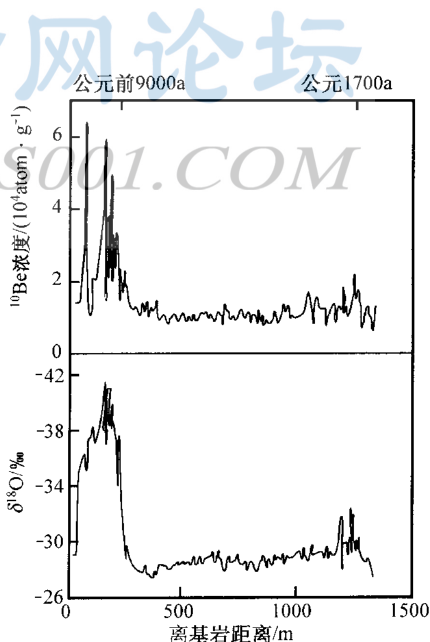


图 10-16　1400 m 以上（大约对应 10 ka）世纪营（格陵兰）冰心中^{10}Be 与 δ ^{18}O 变化图解

（据 Beer 等，1988）

期的^{10}Be和^{14}C活度变化并不是由地磁场引起的，而是由气候影响和太阳宇宙射线调节的复合相互作用引起的。然而，近来放射性碳时标的U-Th校正表明，高达30 ka老的^{14}C变化大部分能由地球磁场的变化加以解释。气候影响起次要作用。

二、土壤剖面中的^{10}Be

铍从雨水中非常强烈地分配到像粘土矿物这类的土壤颗粒表面。如果我们假定^{10}Be的吸附是完全的，并且一给定土壤段是由岩石或岩石碎屑风化发展来的，没有风化过程沉积物的加入或移去，那么该土壤段应含有还没有衰变掉的所有沉积的^{10}Be的全部总量。此过程提供了通过测定在该段中^{10}Be的总积累定年土壤剖面的机会，但明显有大量的假设。

弗吉尼亚一土壤剖面的总^{10}Be量代表着铍吸收表现出接近100%的有效（Pavich等，1985）。^{10}Be的活度表现出对深度的平滑衰变曲线（图10-17a），总量为9×10^{11}atom/cm^2。我们能将此值与理论总量（N）对比，假定在一给定时间内100%吸收。由方程给出

$$N = \frac{q}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \tag{10-3}$$

式中：q是从降雨来的输入通量；t为积累时间。如果此剖面相对于^{10}Be1.5 Ma的半衰期无限老，那么它将达到饱和，来自降雨的输入通量被衰变率（λ）平衡。那么方程（10-3）简化为$N=q/\lambda$。假定在此纬度的年沉积通量为1.3×10^6atom/cm^2，饱和总量将为3×10^{12} atom/cm^2，它三倍于观察到的总量。其差别可由侵蚀作用从剖面顶部的富^{10}Be土壤的丢失加以解释，并且代入剖面底部的基岩风化不含^{10}Be。对于t解方程（10-3）（利用观察到的总量）得到剖面中^{10}Be的残留时间，等于800 ka。

来自Orinoco盆地的土壤剖面说明了非常不同的^{10}Be行为（图10-17b），它仅有5×10^9 atom/cm^{2}的总量。假定该纬度的年^{10}Be通量为0.4×10^6 atom/cm^2，得到该土壤剖面中^{10}Be滞留期仅12 ka（因为相对于^{10}Be半衰期，t短，可近似为N/q）。此低值最好由淋滤作用从剖面基底^{10}Be“突破”加以解释（Brown等，1992）。

上面描述的两种情况间^{10}Be保持能力上的差别可根据土壤与水之间铍分配的实验室实验来理解（You等，1989）。这些研究表明，铍在土壤颗粒上的保持能力强烈依赖于pH值，在中性条件中(pH=7)分配系数大约为10^5，但在pH=2时，小于100。因此，在热带土壤中较高的酸性条件更不利于铍的保持。

在碱性土壤中，在土壤剖面内铍的活动性可能是非常有限的，并且在这些条件下^{10}Be可用作分层工具。由中国黄土^{10}Be研究提供了实例，黄土中富碳酸盐条件得到pH值为8(Chengde等，1992)。该剖面磁学上定年至800 ka，并代表了各种气候条件下风搬运沉积的产物。沈承德等调整他们的剖面到由海底^{18}O变化提供的第四纪气候记录。他们得出在干旱期间，快速的黄土沉积伴随着^{10}Be的高通量，吸附于风吹的颗粒上。这些剖面被具较低沉降量的湿期点缀其间。

三、海洋中的^{10}Be

海洋沉积物是被成功分析^{10}Be的首要物质，因为它们具有β计数可测量的浓度。目的是利用^{10}Be作为海洋沉积物的定年工具。然而，早期研究中简单地对比不同深度^{10}Be丰度与理论宇宙射线产率，是不可靠的。更严格的研究是由Tanaka和Inoue（1979）对来自太平洋古地磁学定年过的沉积物岩心所作的更严格的研究。这些研究者证明，不同地点^{10}Be绝对浓度是变化的，但在给定深度上相对于沉积物表层该值与理论衰变路径相一致

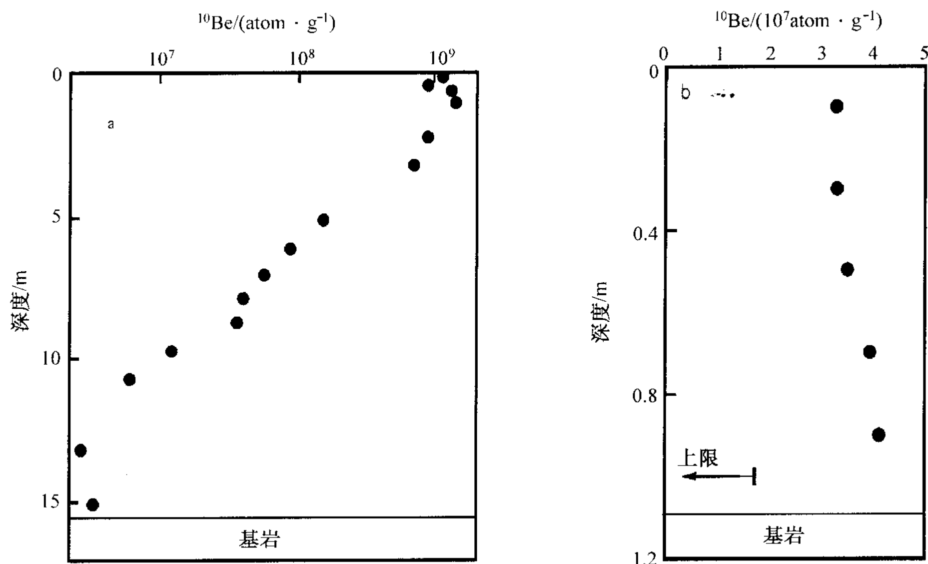


图 10-17　两个土壤剖面中^{10}Be 活度与深度的函数关系

（据 Brown 等，1992）

a—弗吉尼亚山麓地带；b—Orinoco 盆地

(图 10-18)。浓度数据与理论参考线间的良好拟合表明，宇宙成因的^{10}Be 产生在过去 2.5 Ma 里在大约 30％内是恒定的。

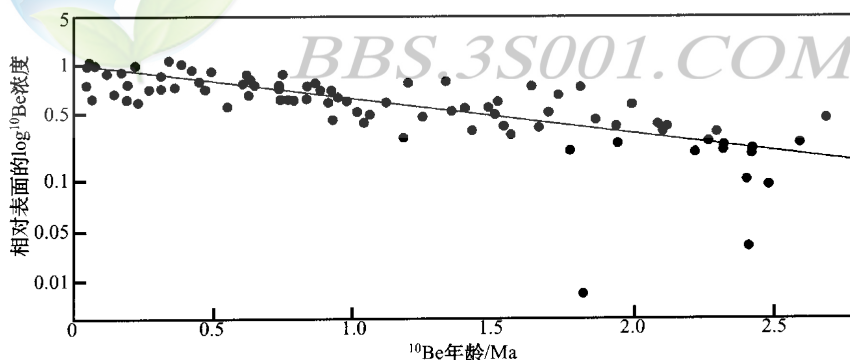


图 10-18　北太平洋五个岩心^{10}Be 活度（相对于表层沉积物标准化）对埋藏年龄（深度）图

（据 Tanaka 和 Inoue，1979）

海洋中稳定^{9}Be 行为的早期研究表明，它是迅速从海水沉降下来的一族元素中的一个（Merrill 等，1960）。Tanaka 和 Inoue（1979）通过作^{10}Be 沉降率对沉积速率图（图 10-19）证明了一模式，在该模式中细颗粒是^{10}Be 的主要携带体。多数数据中良好的正相关表明了颗粒模式是有效的。因此，在任何给定地点的净^{10}Be 沉积通量取决于沉积速率，而不是宇宙射线通量。^{10}Be 沉积速率看到在根据核截面的理论预计^{10}Be 通量（Reyss 等，1981）之上和之下的三倍变化。Tanaka 和 Inoue 认为，由洋流的细颗粒搬运能产生不同地点观测到

的^{10}Be沉积通量上的大变化。这大部分由随后的沉积物岩心和海水本身的 AMS 研究证实。

含水^{10}Be系统的详细了解要求考虑海洋存留时间。Merrill 等（1960）使用方程（10－4）（Goldberg 等，1958）估计铍的存留时间：

$$存留时间=\frac{总海洋总量}{总输入速率} \quad (10-4)$$

该方程对稳态（平衡）系统存立，如果通量在三个存留时间内恒定它是一种近似。对于^{10}Be方程能方便地计算单位面积的：

$$存留时间=\frac{总水体预算/单位面积}{供给通量/单位面积} \quad (10-5)$$

Merrill 等确定了附着于颗粒物上的^{9}Be存留时间为 150 a，但他们估计溶解铍的预算为 570a 的更长存留时间。

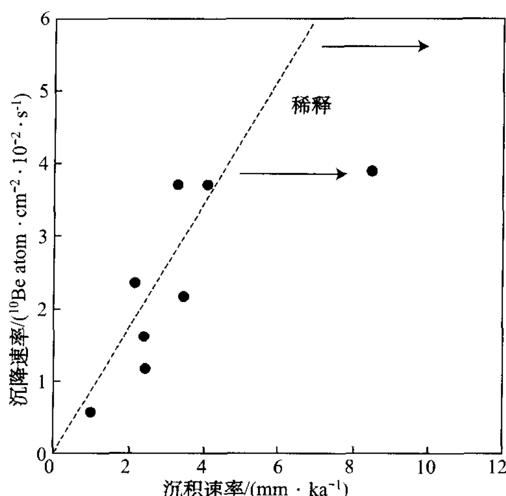


图 10-19　太平洋不同地点^{10}Be沉降速率对颗粒物沉积速率图解

（据 Tanaka 和 Inoue，1979）

虚线代表不同岩心中恒定的^{10}Be浓度；相关线右边的点是由于过量（粗）碎屑物的稀释所致

Yokoyama 等（1978）根据锰结核的$^{10}Be/^{9}Be$比值作了海洋可溶解^{10}Be预算的首次估计。通过假定进入其中的溶解铍直接来自海水，并利用发表的大洋中的^{9}Be丰度，他们计算的海洋^{10}Be预算为 2×10^{9}atoms/g。由 Raisbeck 等（1980）对深洋水的^{10}Be首次直接测定中确定了几乎一致的浓度，但他们估计的存留时间（630a）因为使用了不同的宇宙射线通量估计显著不同于 Yokoyama 等的（1600a）。Raisbeck 等根据法国一地一年的降雨没有校正土壤的再悬浮使用他们自己的宇宙成因^{10}Be通量，现在看来是过高估计。使用 Reyss 等（1981）理论产率，两者导出海洋中可溶^{10}Be的存留时间大约为 1200a。

Arnold（1958）将海洋中像铍这类的元素行为分为三类：溶解/吸附离子、深海颗粒控制离子和近岸颗粒控制离子。所有三类看来都能控制^{10}Be。尽管它趋向于被吸附于颗粒上，溶解的^{10}Be在海洋中比像^{230}Th这类类似的可吸附物具更长的存留时间。这种差别可由铍的似营养行为加以解释（Measures 等，1982）。铍在太平洋水中的浓度剖面（图 10-20）表明，近表面它们被吸附于有机质上强烈亏损，但在深部由于死的有机体通过水柱下沉相对富集（Kusakabe 等，1987）。新的太平洋数据得到深水^{10}Be浓度为 2×10^{9}atoms/g，与上面引述的早期结果相吻合。然而，大西洋水表现出可能反映大的

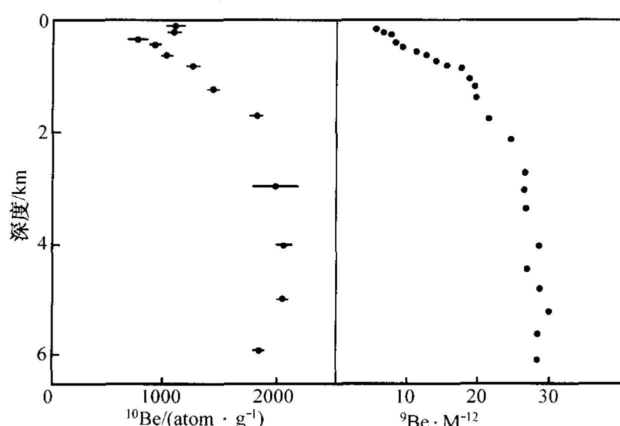


图 10-20　东太平洋开放大洋^{10}Be（atom/g）与^{9}Be（皮摩尔）浓度对海水深度图解

（据 Kusakabe 等，1987）

河水输入到此洋盆的不同特征。

近岸环境中的^{10}Be行为非常不同于像Arnold模式中所提出的开放大洋。来自西非和北美西部大陆的沉积物岩心表明，^{10}Be的积累速率比理论宇宙成因通量至少高一个数量级（Mangini等，1984；Brown等，1985）。这是由于大量^{10}Be由洋流的横向搬运进入高沉降区（由于大陆径流或过量生物产生）。在这些地点搬运的^{10}Be被有效提取并携带到底部。

类似过量的^{10}Be沉积速率在淡水湖中已见到（Raisbeck等，1981b）。这种情况下，汇水盆地中的土壤侵蚀引起富铍沉积物的输入。Lundberg等（1983）提出过量^{10}Be主要由有机质输入而不是硅酸盐颗粒，与提出的海洋系统中^{10}Be的似营养行为相一致。

四、岩浆系统中的^{10}Be

^{10}Be作为地质示踪体也许最重要的应用是沉积物消减与岛弧火山作用间的关系研究中。在调查研究中，Brown等（1982）说明了岛弧火山岩中^{10}Be浓度（$2.7\times10^6\sim6.9\times10^6$atoms/g），它一般远远高于大陆和洋底玄武岩控制组所见的水平。Brown等根据短半衰期^{10}Be除在表面沉积物中外在所有其他物质中灭绝否定所分析的火山岩是高水平的污染，而在雨水中的^{10}Be水平太低以致不能引起所观察到的富集。相反，很久以来就知道（Arnold，1956），深海沉积物具超过10^9atoms/g的非常高的^{10}Be含量。Brown等因此将他们的数据归结为在岛弧岩浆作用的源区消减的海底沉积物卷入。

随后的研究（Tera等，1986）证实了岛弧火山岩中高^{10}Be和非弧控制群中低^{10}Be的一般观察（图10-21），并作了详细研究来评估熔岩^{10}Be含量的风化效应。喷发期间或直接在喷发后收集到的物质分析表明，与历史熔岩含有相同范围的^{10}Be含量。由放射成因^{10}Be对非弧样品的污染仅在严重蚀变的样品中观察到。熔岩中就地宇宙成因产生的^{10}Be在深度超过1 cm处，在16 Ma老的哥伦比亚河玄武岩中由低的^{10}Be丰度排除掉。

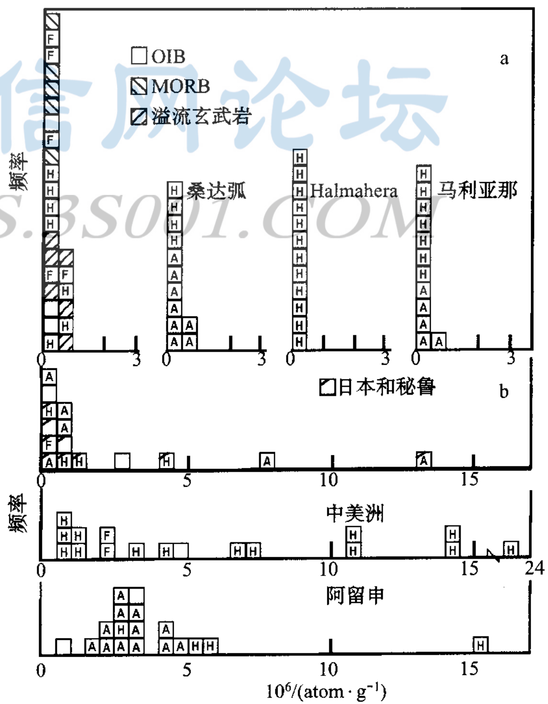


图10-21 火山岩中^{10}Be丰度直方图

（据Tera等，1986）

a—非弧控制组与低^{10}Be弧；b—高^{10}Be弧

A—活动火山；H—历史熔岩流；

F—喷发期间或喷发后立即收集的新鲜样品

Tera等详细研究有令人惊奇的结果，是在控制组中几个弧具低至最大1×10^6atoms/g的^{10}Be水平。这些包括来自马利亚那、Halmahera（Moluccan）和桑达弧的所有样品。为了解释这些现象，Tera等提出弧火山岩中正^{10}Be信号的四个要求：

1）槽沉积物中适当的^{10}Be总量；

2）最上部的富铍沉积物是消减而不增生；

3）岩浆源区沉积物结合于其中；

4）从沉积作用到岩浆源区的搬运时间小于10 Ma。

这些准则任一失败可阻止正的^{10}Be信号。然而，在^{10}Be与像消减板块的年龄这类地球物理参数间并不遵守简单的相关关系。

为了协调他们来自不同弧的数据，Tera等将^{10}Be对包括沉积速率、沉积物厚度、板块速度及槽到岩浆源的距离的综合定量作图(图10-22)。由于火山前锋总是位于地震面之上100 km，后一项与毕乌夫带的倾斜成反比。富^{10}Be中美洲数据与其他弧的对照可由高沉积速率和前者的陡消减角加以解释。然而，日本弧和阿留申弧具单一富^{10}Be数据点(图10-22中的虚线所示)，不适合此模式。

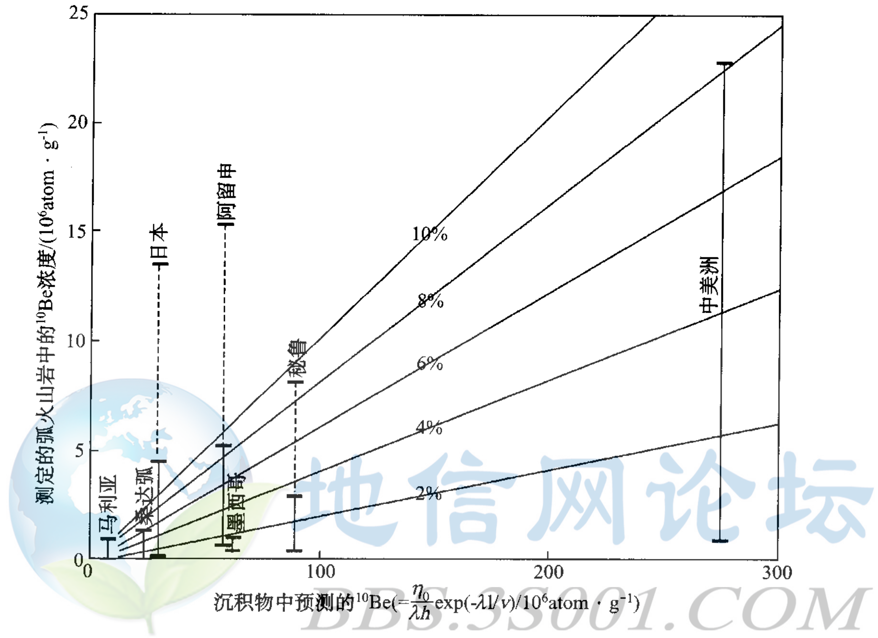


图10-22 七个弧的^{10}Be数据对^{10}Be供给弧岩浆源效率的模式参数图解
(据Tera等，1986)

η_0—沉积物的^{10}Be丰度；s—上新世—更新世沉积速率；h—沉积物厚度；l—从海槽到岩浆源的距离；v—板块速度；以不同总沉积物对岩浆的贡献百分数^{10}Be模拟信号

进一步合理化弧火山岩^{10}Be系统学是由考虑相对于非宇宙成因（^9Be）丰度的数据达到的（Monaghan等，1988；Morris等，1989)。在单一岩石样品的不同矿物内，通常^{10}Be与总铍含量强相关（图10-23)，意味着在岩浆分异发生前放射的与非放射成因的Be混合。这进一步加强了否定熔岩由^{10}Be表面污染的论据，并且也否定了岩浆的地壳^{10}Be同化作用。基质相对于斑晶的富Be含量证明，Be行为在岩浆分异过程中作为不相容元素。

与矿物系统相反，由Morris和Tera分析的大多数全岩样品并不表现出^{10}Be与总Be间的强相关性。这与$^{10}Be/^9Be$比值与^{10}Be绝对丰度相关的事实是一致的（图10-24)。这些发现表明，所分析的大部分岩石（玄武岩）并不具岩浆分异扰动的^{10}Be含量，因此，Tera等（1986）的解释仍然存立。然而，某些安山岩明显位于主趋势的右边（图10-24)，包括图10-22中具异常高^{10}Be含量的日本和阿留申样品（Tera等，1986)。

对与消减有关过程的时间进一步限制是通过结合$^{10}Be/^9Be$和$^{238}U/^{230}Th$数据获得的。

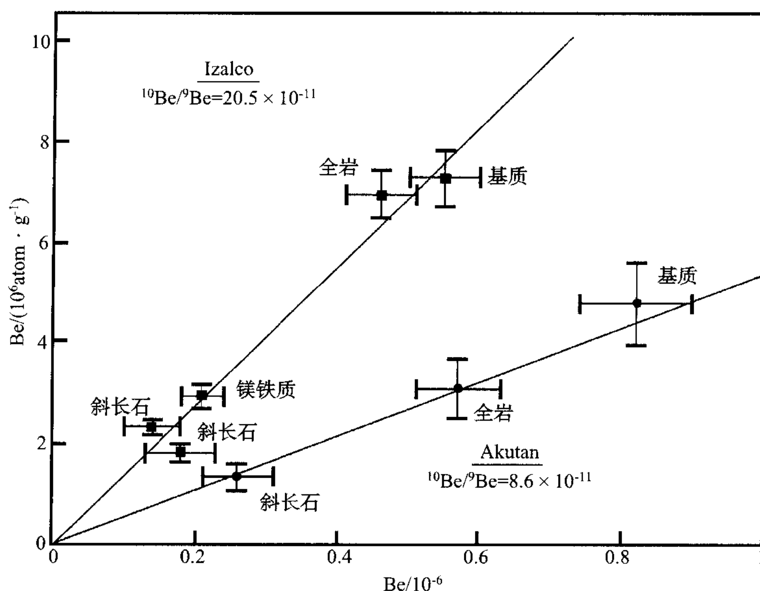


图 10-23 两个年轻熔岩的单矿物、全岩（WR）与基质（GM）的^{10}Be对总 Be 含量图解
（据 Morris 和 Tera，1989）
样品来自 Izalco 火山（中美洲）与 Akutan（阿留申）

Sigmarsson 等（1990）观察到这些比值在安第斯南部火山带中是相关的。根据这种相关性，^{230}Th 比 ^{10}Be 短得多的半衰期，Sigmarsson 等提出这些弧岩浆的脱水、熔融和喷发的时间尺度可能小于 20 ka。

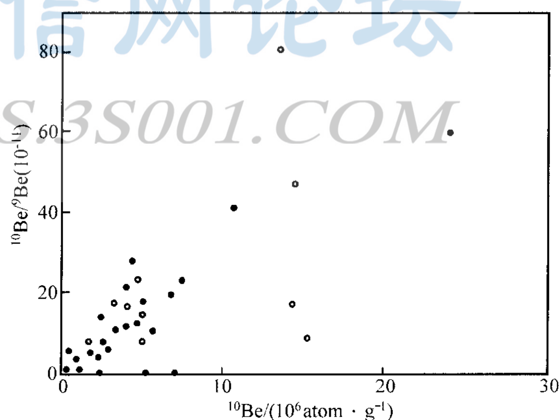


图 10-24 不同弧与非弧环境中的玄武岩(●)与演化岩石(○)的$^{10}Be/^{9}Be$比值对^{10}Be丰度图解
（据 Morris 和 Tera，1989）

进一步了解消减带过程是对比弧熔岩中 $^{10}Be/^{9}Be$ 和硼/铍比值（Morris 等，1990）。几个弧表现出此二变量间的强正相关（图 10-25），尽管铍同位素与硼在消减板片中具不同的分布。^{10}Be 集中在最上部沉积物层中并向下迅速减少，^{9}Be 分布于全部沉积柱中，而 B 主要集中在热液蚀变的玄武质壳中。因此，不存在优先理由说明为什么这三种组分应在弧火山岩中表现出一致的行为。沿弧长广布分隔的火山岩行为上的一致性，对 Morriss 等表明了在与消减有关的岩浆成因过程中 Be 和 B 非常彻底的均一化机制。而这样的过程能发生于固态，最容易相信的是来自消减板片不同部分脱离的流体混合。相关线全部聚合于原点完全除去来自消减带所有的硼，该元素在地幔中不长期滞留。

观察到的$^{10}Be/^{9}Be$ 比值与元素 B/Be 比值间的相关性表明，后者可用来代表前者。这是重要的，因为它拓宽了铍数据的应用性。首先，元素 B/Be 比值能用于具低消减速率的

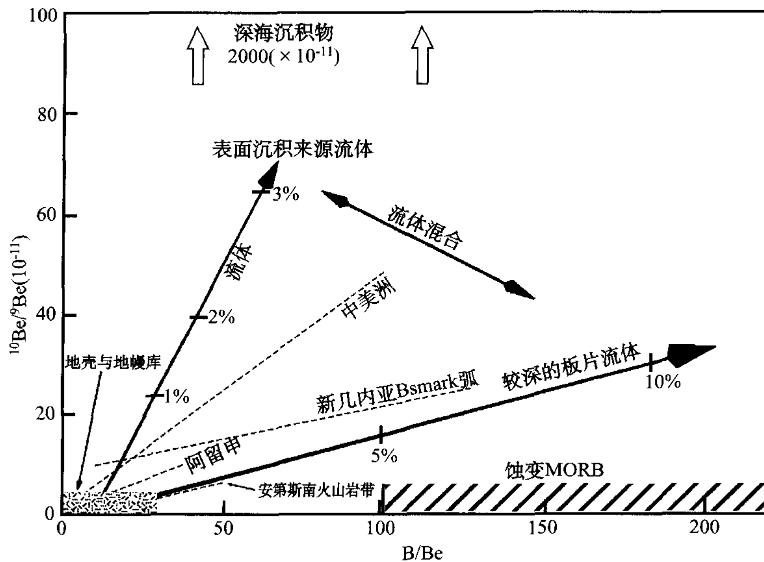


图 10-25 $^{10}Be/^{9}Be$ 比值对 B/Be 元素比值图解

（据 Morris 等，1990）

表示弧火山岩（…… ）相对于可能的混合单元的相关线；数值标记指的是要产生由幔源污染的排列计算的板片来源流体的百分数

弧中板片组分的示踪体，在喷发时^{10}Be已灭绝；第二，元素比值可用较小精度的分析设备如 ICP-MS 来测定。这些优点由 Edwads 等（1993b）在研究来自印度尼西亚弧的玄武质熔岩中加以说明。Edwards 等能将 B/Be 比值与其他放射性同位素系统相结合为了惟一地确定板片来源组分的 Pb、Sr 和 Nd 同位素特征，它可由玄武质地壳与印度洋沉积物 80%～20%的混合模拟出。该特征也有别于地幔楔中富集与亏损库。元素 B/Be 数据的使用才使得这些推理成为可能，尽管^{10}Be丰度处于基线，表明该核素在所分析的熔岩中已灭绝。

第三节　氯-36

^{36}Cl在它的大气产生中类似于^{10}Be，它是由^{40}Ar的散裂而不是^{14}N，并且与^{10}Be一样它由降水迅速从大气中被清除掉。然而，不像^{10}Be，^{36}Cl并不从地下水中由吸附到颗粒上除去，而是当它通过地层时保持在含水介质中。该事实与它相当短的半衰期（0.301 Ma）相结合使得^{36}Cl在定年和示踪第四纪地下水系统中具潜在的应用价值。宇宙成因的^{36}Cl也能在暴露岩石表面由就地产生。

在^{36}Cl的 AMS 分析中的主要障碍是^{36}S的同量异位素干扰。它形成丰富的负离子并不被电荷剥夺过程除去。它可由气体计数器中低能损失分辨出，但这在 48MeV 以上能级最有效，要求最少 6MV 电压的加速器。这排除了用低能（2MV）串列加速器分析^{36}Cl（Wolfli，1987）。为了消除来自相当大的^{35}Cl和^{37}Cl离子束的峰尾在气体计数器前也可用“飞行时间分析器”，它们没有被系统中前面的磁和静电分析器适当的分辨出。飞行时间分析仅能完成脉冲离子束，它由脉冲溅射源控制。该分析有赖于较轻质量被加速到比较重的

稍高的速度，因此，在飞行 1 m 左右的距离后，它们早几纳秒到达探测器。因此，^{36}Cl 与 ^{36}S、^{35}Cl 和 ^{37}Cl 分开。

^{36}Cl 作为水文示踪体的首次应用根本不是根据宇宙成因的同位素，而是人类核爆炸产生的 ^{36}Cl。这来自从 1952 到 1958 在海面进行了七次大的试验，它引起海洋氯的中子活化。人类来源的 ^{36}Cl 对时间的剖面在格陵兰的冰心（Elmore 等，1982）、加拿大的地下水（Bentley 等，1982）及新墨西哥的土壤剖面（Phillips 等，1988）中被确定。所有这些测定表明，^{36}Cl 非常尖的峰，持续时间为 15～20 年（图 10-26）。预期不久的将来，人类来源的 ^{36}Cl 将是有力的水文示踪体，取代核爆炸产生的氚，因为后者已灭绝。

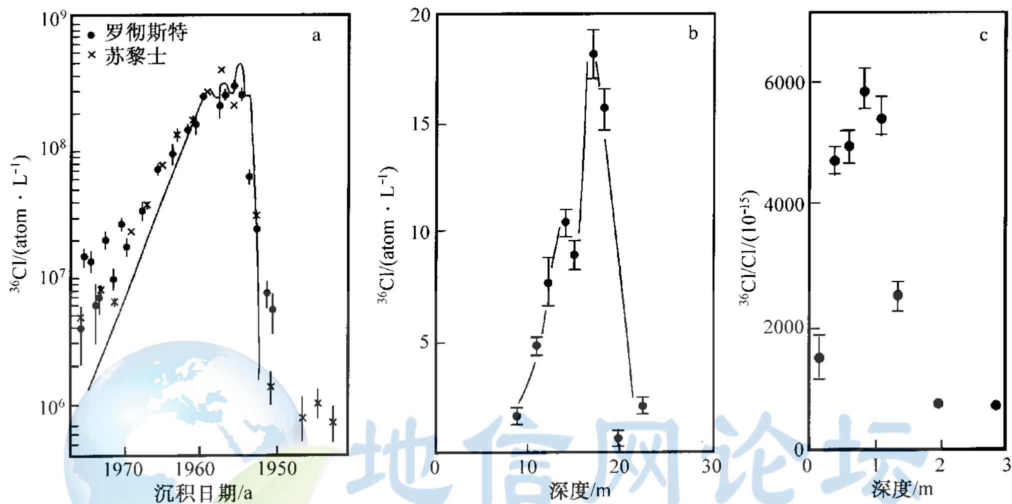


图 10-26　不同环境中作为深度函数的人类成因的 ^{36}Cl 剖面图

（据 Gove，1987 及 Fabryka-Martin 等，1987）

a—冰（格陵兰中南的 Dye3 号站）；b—地下水（安大略 Borden 垃圾）；c—沙漠土壤（新墨西哥）

与人类来源的 ^{36}Cl 相反，宇宙成因的 ^{36}Cl 被应用到古地下水的定年，年龄为几百个千年。对简单的沉积含水层一直是十分成功的。在研究澳大利亚东部 Artesian 大盆地中，Bentley 等（1986）从补充区高达 800 km 采集了 26 个地下水分析了 ^{36}Cl/总 Cl 比值。该盆地相对简单的水动力学可作这些水体年龄非常精确的理论计算，与大气隔离以来的 $^{36}Cl/Cl$ 年龄对比于图 10-27 中。两种测年方法间所见到的良好相关性鼓舞着作为地下水时计的 ^{36}Cl 法的进一步应用。

Phillips 等（1986）在加拿大阿尔贝塔南部的 Milk 河含水层的研究中发现了稍更复杂的系统学。含水层中的 ^{36}Cl 和总氯浓度非常可变，但 $^{36}Cl/Cl$ 比值水文梯度向下平稳减少，在含水层的远端得到 2 Ma 的最大滞留年龄。该含水层计算的低得多的 0.5 Ma 水文年龄可能是忽视第四纪冰川期影响的结果，那时水运动可能已被限制。另外一种解释，由于与控制含水层顶底页岩层滤出的老的“死”氯混合，^{36}Cl 年龄可能过老。^{129}I 数据表明，后一过程确实发生过，但真实年龄可能在两极端值之间。

由于裂隙系统间复杂的水文关系和局部放射成因产生的 ^{36}Cl 的干扰，在研究火成岩中的地下水年龄中 ^{36}Cl 法更成为问题。该问题在瑞典 Stripa 花岗岩的实例研究中已作了评

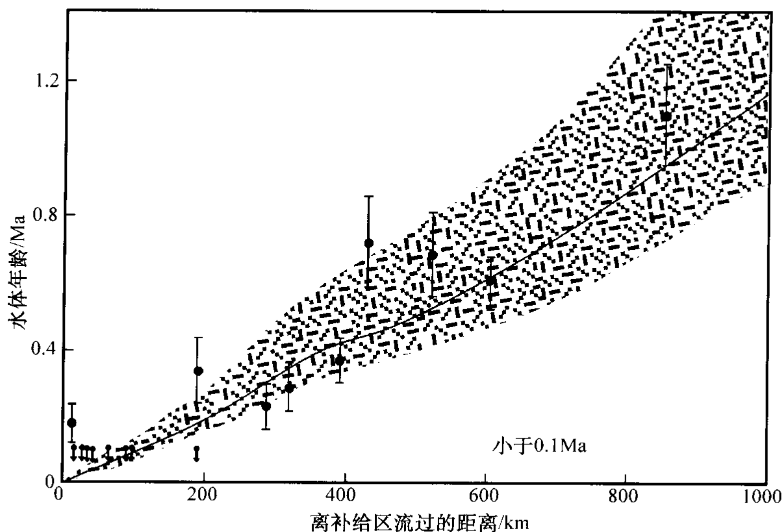


图 10-27　澳大利亚昆士兰 Artesian 大盆地的地下水自补充以来的$^{36}Cl/Cl$年龄对水文计算年龄（实曲线）图解

（据 Bentley 等，1986）

误差棒为^{36}Cl年龄；黑点区为水文年龄的误差

价，该花岗岩侵入称之为长英质麻粒岩的变沉积围岩中。Stripa 花岗岩具大约40×10^{-6}异常高的铀含量，引起对大量的中子通量产生^{35}Cl的（n，γ）反应形成^{36}Cl。长英质麻粒岩的 U 含量在5×10^{-6}也产生明显的要低得多的放射成因的^{36}Cl。

Stripa 地下水的分析（图 10-28）得到处于两主要岩石类型中预期的就地放射成因产生的同位素$^{36}Cl/Cl$比值之间的值（Andrews 等，1989）。这些值是如此高，以致掩盖了正

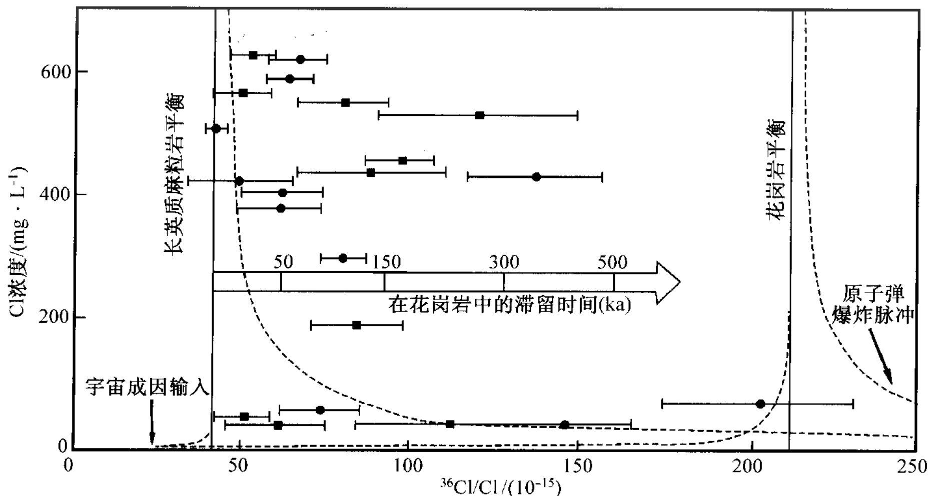


图 10-28　Stripa 地下水中$^{36}Cl/Cl$比值对总 Cl 含量图解

（据 Andrews 等，1989）

相对于放射成因、宇宙成因和人类成因模式（与虚线所示的两者间的混合）

常的宇宙成因^{36}Cl/Cl 比值。人类来源的水平可能甚至也是较高的，但在 Stripa 地下水中缺少任何氚信号，排除了这类来源的大量卷入。因此，结论是 Stripa 地下水中的^{36}Cl 来自岩石中就地放射成因产生。^{36}Cl 因此仅仅是含水层的贫铀岩石中水体的可行定年方法。

第四节　碘-129

质量超过 40，半衰期高于 1 年的宇宙成因同位素有 100 多个，它们因此有潜力用于地球化学示踪或定年（Henning，1987）。然而，这些元素中多数是金属，由于形成负离子的困难性不适合于 AMS 分析。发现有意义应用的很少几个重同位素之一是^{129}I，大气中由 Xe 的散裂作形成合适的丰度，作为非金属形成好的负离子束。

由 AMS 的^{129}I 分析相当直接，因为惟一的同量异位素干扰（^{129}Xe）并不形成稳定的负离子（Elmore 等，1980）。主要干扰是^{127}I，在同位素比值上超过 10^{12}形成必须用磁和静电分析器之外的飞行时间分析除去峰尾。在这些条件下，^{129}I/^{127}I 探测限是大约 10^{-14}。

像^{36}Cl 的情况一样，^{129}I 示踪体已用于研究人类来源物质进入自然系统。在离 Hatteras 角（北卡罗莱纳）的大陆斜坡海洋沉积岩心的研究中，Fehn 等（1986）发现在沉积物表面^{129}I/^{127}I 比深部相对恒定的水平高两个数量级（图 10-29）。恰好位于表面之下的中间^{129}I/^{127}I 比值带是因为生物扰动。看起来海洋系统中的^{129}I 化学行为处于^{10}Be 和^{36}Cl 之间，它被强烈吸附于有机质上，但当它分解时大部分碘被丢失返回到孔隙水中。这部分碘随后与海水混合，但有一些保留在沉积物中。

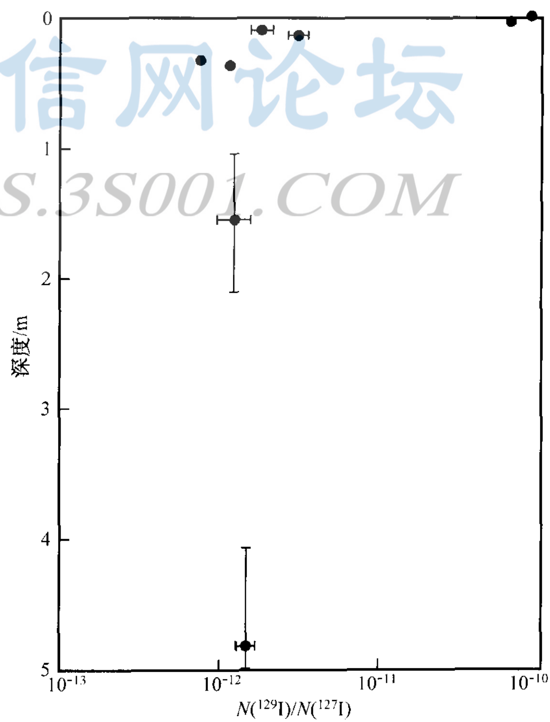


图 10-29　^{129}I/^{127}I 比值与深度的函数关系
（据 Fehn 等，1986）
北卡罗莱纳离 Hatteras 角水深 1 km 的沉积物岩心，表现出在顶部 10 m 内存在人类成因的碘

^{129}I 具比其他科学上用的宇宙成因核素长得多的半衰期（15.7 Ma），因此可用于老得多的系统。然而，其地质应用由就地铀裂变产生的明显放射成因碘而复杂化。这在澳大利亚 Artesian 大盆地和瑞典 Stripa 花岗岩的实例研究中作了检查（Fabryka-Martin 等，1985；1989）。

根据水文和^{36}Cl 证据（上述），Artesian 大盆地中的地下水年龄大约高达 1 Ma，因此，预期^{129}I 的衰变可忽略。因此，由放射成因碘或外来水源的污染缺少的情况下，全盆地的^{129}I/^{127}I 比值应是恒定的。分析数据在合理范围内证实此预测（图 10-30），与 Artesian 盆地含水岩石的低铀含量及相对于潜在的污染水体水静力学上的过压相一致。因为近表面水本身相对于人类活动老，

不存在人类来源的特征。然而，在大约 150 ka 和 500 ka 年龄的水体中见到过大的$^{129}I/^{127}I$比值（处于正常宇宙成因水平之上）（图 10-30）。Fabryka-Martin 等将后一结果归结为来自花岗岩基底放射成因^{129}I污染，该基底形成其远端的含水层的底。其他高值的原因还不知道。

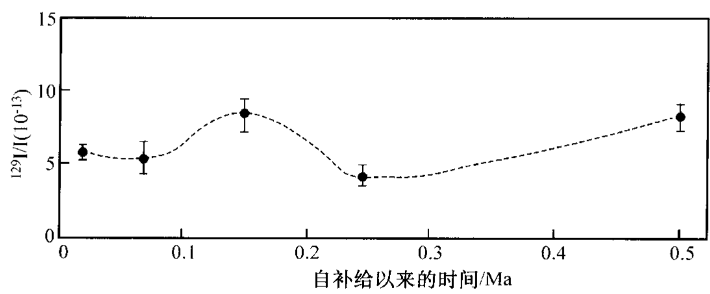


图 10-30 澳大利亚 Artesian 大盆地中$^{129}I/I$比值对估计的水体年龄（自补充以来）图解

（据 Fabryka-Martin 等，1985）

在研究 Stripa 花岗岩地下水中发现非常不同的条件（Fabryka-Martin 等，1989）。在这种情况下，放射成因的^{129}I比宇宙成因的高两个数量级。在 Stripa 的^{129}I系统，当它对$^{36}Cl/Cl$作图时看得最清楚（图 10-31）。除了一个浅部水样具明显的人类来源的^{36}Cl特征外，数据形成从估计的大气补充到纯放射成因组分的排列。这种排列可能是两端员混合的结果，但它也可能是花岗岩中可变的，又是相关的放射成因^{129}I和^{36}Cl产生的，因为两者都是由岩石的铀含量控制。因此，^{129}I的主要作用是标定地下水系统中^{36}Cl年龄的就地放射性扰动。

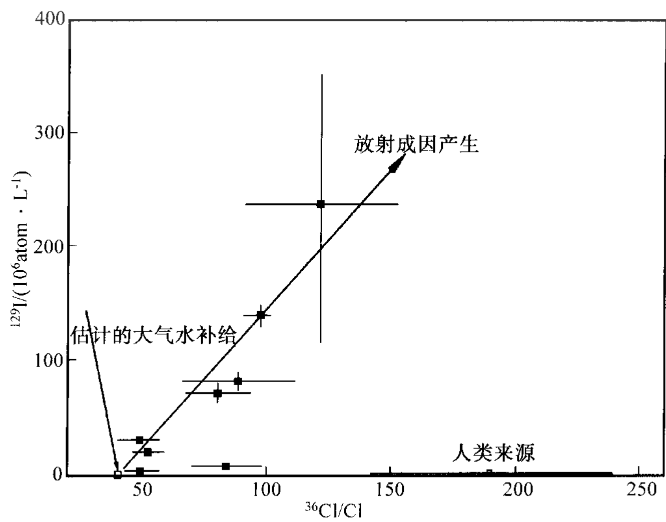


图 10-31 瑞典 Stripa 矿山中深达 1200 m 的地下水中^{129}I绝对丰度对$^{36}Cl/Cl$

（据 Fabryka-Martin 等，1989）

第五节 铝-26

一、陨石暴露年龄

^{26}Al 的大气产生远远低于 ^{14}C 或 ^{10}Be，因为其母体 ^{40}Ar 仅占大气气体的 1%。由于宇宙射线的大气衰减，地球表面就地产生也是低的。因此，宇宙成因 ^{26}Al 的首次研究是月球与陨石，陨石碎片在它们通过空间过程中暴露于强烈的宇宙射线轰击，引起产生大量的 ^{26}Al。如果这些碎片具至少几个百万年的宇宙暴露年龄，那么它们的表面将达到 ^{26}Al 产生的饱和（$t_{1/2}=0.7$ Ma）。

落到地球上后，屏蔽保护陨石碎片免遭大量进一步的 ^{26}Al 产生，并且该总量的衰变可用于确定它们在地球上的滞留年龄。因为陨石中的 ^{26}Al 丰度相当高，它们并不要求用加速器质谱测定，而是利用非破坏性的 γ 计数来测定它们，将全陨石碎片放在大的屏蔽探测器中。样品本身的 γ 粒子衰减由经验模式校正（Evans 等，1979）。

在首次大规模南极陨石调查中，Evans 等（1979）将这些样品中的 ^{26}Al 活度与“降落的”（撞击时观察到）具零地球滞留时间那些对比。对于给定的陨石成分组降落的具中等良好限定的 ^{26}Al 活度范围（图 10-32）。该组以外的可能是由于该碎片短的宇宙射线暴露历史没有达到 ^{26}Al 饱和的缘故。相反，南极陨石相当低的活度范围，指示了几种情形下明显的地球滞留年龄。不巧的是这些值由于 ^{26}Al 相当长的半衰期及产生的不确定性仅仅是半定量的。后一问题是因为产生 ^{26}Al 的低能宇宙射线低渗透容量，使得宇宙产率在碎片内对深度易受影响。

尽管 ^{26}Al 代表地球年龄测定的良好调查工具（Evans 等，1987），但 ^{36}Cl 提供更精确的方法（Nishiizumi 等，1979）。这是因为它更短的半衰期（0.3 Ma）及更精确已知的饱和

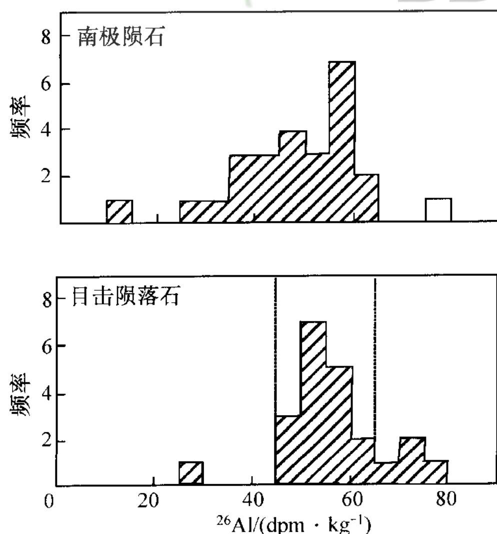


图 10-32 南极陨石中 ^{26}Al 活度直方图

（据 Evans 等，1979）

与美洲目击陨落石相比

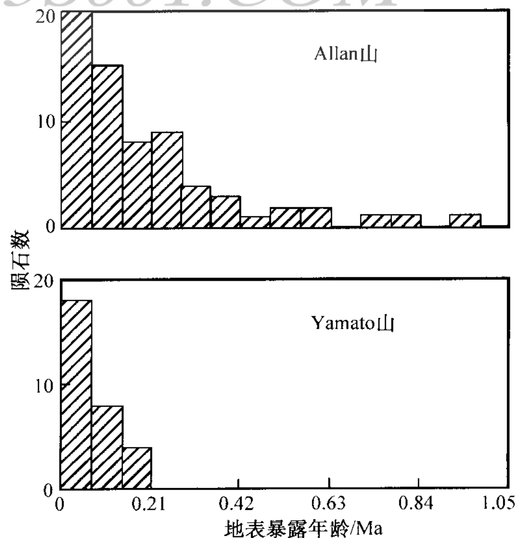


图 10-33 根据宇宙成因 ^{36}Cl 计算的来自 Allan 山和 Yamato 山区的南极陨石的地球滞留年龄直方图

（据 Nishiizumi 等，1989a）

值，因为它由渗透性的高能宇宙射线产生。然而，其分析技术上有更多的要求，且必须由加速器质谱完成。南极陨石年龄大量^{36}Cl研究的结果表示于图 10-33 中（Nishiizumi 等，1989a）。

南极陨石高质量的地球^{36}Cl年龄导致用它确定另一宇宙成因核素（^{41}Ca）的半衰期。仅 0.1 Ma 的半衰期，这就表明了作为精确定年工具的巨大前景，但有效的 AMS 分析法仅到最近才开发出来（Fink 等，1990）。限制^{41}Ca应用的另一个问题是半衰期的不确定性。为了解决此问题，Klein 等（1991）完成了已由^{36}Cl定年过的南极铁陨石另一份样品的^{41}Ca分析。结果（图 10-34）揭示两种组分间强线性相关关系，其斜率对应于半衰期比值。^{36}Cl的半衰期采用 301±4 ka 得到精确的^{41}Ca半衰期为 103±7 ka。该核素保证是未来主要的定年工具。

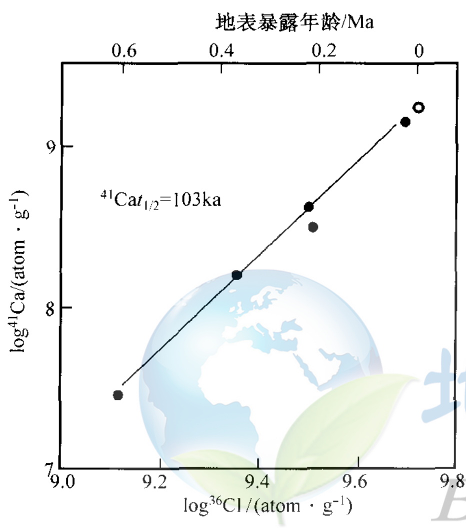


图 10-34　南极陨石(实心圆)与目击陨落石(空心圆)中的^{41}Ca对^{36}Cl活度图解

(据 Klein 等，1991)

得到^{41}Ca的地质半衰期测定值，计算的^{36}Cl年龄也表示出

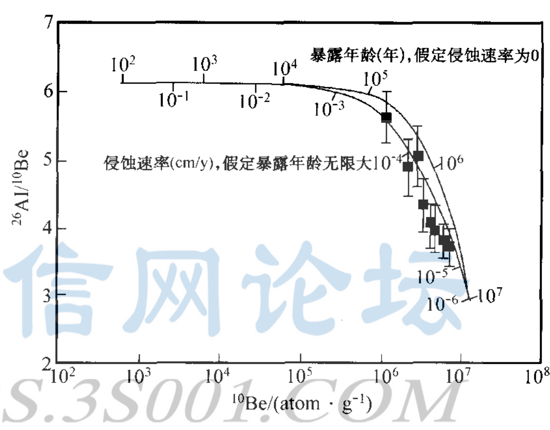


图 10-35　南极 Allan 山石英样品分析得到的$^{26}Al/^{10}Be$对^{10}Be丰度（校正到海平面的产率）图解

(据 Nishiizumi 等，1991a)

用于确定最小暴露年龄和/或最大侵蚀速率

二、地球暴露年龄

因为宇宙射线的大气衰减，大多数地球物质具小于10^{-14}的$^{26}Al/^{27}Al$比值。然而在一些贫铝矿物中，如石英，（非宇宙成因）^{27}Al含量可低至$n\times10^{-6}$。因此，在暴露到宇宙射线几千年后，可产生$10^{-11}\sim10^{-13}$的$^{26}Al/^{27}Al$比值，在 AMS 的测定能力内。那么，这些数据可用于计算地球岩石的表面的暴露年龄。

^{26}Al的 AMS 分析，主要障碍是溅射过程中充分的负 Al 离子的形成，仅有 25% 的效率（Middleton 等，1987）。因为后者遭到 MgO 的严重干扰，必须使用金属而不是氧化物。然而，Mg 根本就不形成负离子，因此，在金属离子信号上没有同量异位素干扰。

作为地质年代计的^{26}Al的主要应用是岩石暴露年龄的测定。为此目的单独使用该核素是可能的，但是根据暴露和侵蚀历史的许多可能变化，使用具不同半衰期的两个核素对这些模式提供更有力的限制。通常的选择是将^{26}Al的测定（$t_{1/2}$=0.705 Ma）与^{10}Be（$t_{1/2}$=

1.51 Ma）相结合。

由高空飞行器采样，已确定大气$^{26}Al/^{10}Be$产率大约为4×10^{-3}，但石英测定的就地产率为6（Nishiizumi等，1989b）。因为大气^{10}Be产率相当高，必须非常仔细确保用于暴露定年的样品没有受到大气或所谓的"花园类"^{10}Be的污染（Nishiizumi等，1986）。因它抗化学风化，石英相当抗花园类^{10}Be的污染。这与它的低^{27}Al含量一起使其成为暴露定年的良好对象。在石英中，^{10}Be来自^{16}O的散射，而^{26}Al由^{28}Si的散射和μ介子捕获。这种产生，多数发生于岩石表面的顶部半米，但有限的^{26}Al产生可发生于深达10 m处（Middleton等，1987）。

表面暴露数据的解释有两种限制模式（Nishiizumi等，1991a）。这些说明于$^{26}Al/^{10}Be$比值对绝对计数率图上（图10-35）。上部曲线表明了增加暴露年龄的效应，这里侵蚀速率为0。下部曲线说明了稳态侵蚀速率的效应，这里暴露年龄是无限的（相对于半衰期）。在饱和点（几个半衰期后），$^{26}Al/^{10}Be$比值为2.88。对于两端员模式曲线间相对小的分离是由于^{26}Al和^{10}Be半衰期间有限的（两倍）差别。

Al-Be暴露法的应用在图10-35中使用来自南极Allan山区的冰原岛峰数据加以说明（Nishiizumi等，1991a）。结果表示，Al/Be比值接近稳态侵蚀曲线。然而零侵蚀速率（不同的暴露年龄）模式不能排除。最低的$^{26}Al/^{10}Be$得到最强的限制，代表最小暴露年龄为1.4 Ma或最大侵蚀速率0.24 mm/ka。图10-35中侵蚀线左边的样品可由过去某个期间埋藏于冰下加以解释。在埋藏期间，由于相对于^{10}Be，^{26}Al更大的衰变速率，点向下运动到左边。

^{26}Al-^{10}Be法另一个有趣的实例是亚利桑那陨石坑岩石的表面暴露定年（Nishiizumi等，1991b）。采用冲击喷出层中大块体上部几厘米的样品说明它们来自在冲击前埋藏于十多米的地层。另一方面，它们大块说明了它们在冲击事件后不久没有剥去任何上覆灰层。^{26}Al和^{10}Be丰度对Nishiizumi等（1989b）的经验产率校正，并得到一致的大约50 ka的年龄，及几个可能指示更近暴露于灰层之上的年轻年龄（如纪念碑岩）。对相同样品，这些年龄也得到^{36}Cl暴露年龄的支持（图10-36，Phillips等，1991）。

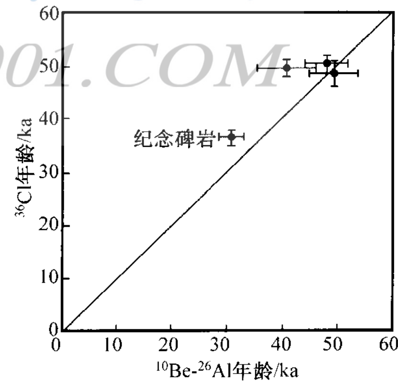


图10-36　所选陨石坑样品最小暴露年龄图解

（据Nishiizumi等，1991b）

说明了不同宇宙成因同位素结果的一致性

技术上，图10-36中所示的50 ka代表最小暴露年龄，假定零侵蚀。然而，采样表面发现被"岩漆"包裹，这需要几千年。因此，侵蚀可能在亚利桑那的干旱气候中可忽略，并且测定的年龄可能近似于冲击时间。近来稳定稀有气体的研究表明，当与Al和Be相结合，氖的宇宙成因产生可能也代表表面暴露定年的有用工具。

第二篇　同位素地球化学示踪

同位素地球化学示踪主要是利用稳定同位素及放射成因子体同位素的变化来了解岩石、矿物、流体的成因与物质来源。由于稳定同位素的分馏与物理化学条件有关，因此，由平衡的矿物－矿物或矿物－流体系统的稳定同位素组成也可示踪体系形成时的温度、逸度或 pH 值、高度、海平面变化等。本篇先介绍稳定同位素地球化学的基本原理及各稳定同位素地球化学，而后介绍放射成因子体在岩石成因研究中最新成果，最后对同位素在矿床地球化学研究中的应用作简要介绍。

第十一章　稳定同位素地球化学原理

稳定同位素涉及由于物理化学过程而非核过程引起的元素的同位素组成变化。一个元素不同同位素在化学行为上非常微小的差异可提供非常大量的化学（地球化学与生物化学）过程的有用信息。

稳定同位素研究的兴起与 20 世纪前半叶现代物理学的发展密切相关。1932 年 Urey 对中子的发现及 Nier 于 30 和 40 年代在轻元素同位素组成中变化的证明是稳定同位素地球化学的前奏。稳定同位素地球化学的真正历史起于 1947 年 Urey 的《同位素物质的热力学性质》的发表。Urey 不仅依理论基础说明了为什么同位素分馏可以预测，也认为这些分馏可提供有用的地质信息。Urey 然后建立了实验室来测定天然物质的同位素组成，并且还实验测定在建立稳定同位素领域的过程中这些分馏的温度依赖性。

Urey 此文发表后 50 年中所了解的毫无疑问即使是 Urey 也感到惊奇。稳定同位素，像放射成因地球化学一样，已成为不仅是地球化学的组成部分，而且也是地球科学的必不可少的一部分。

稳定同位素中涉及的元素有 H、Li、B、C、N、O、Si、S、Cl，其中 O、H、C 和 S 是最重要的。这些元素中具几个常见特征：①具有低原子质量；②它们同位素间的相对质量差大；③它们开成具高度共价特征的键；④元素以多于一种氧化态存在（C、N、S），形成各类化合物（O），并且是天然产出的固体与液体的重要组成部分；⑤较少的同位素丰度高到易于分析（一般最少是千分之几）。

第一节　稳定同位素组成的表示法

一、δ 表示法

稳定同位素比值上的变化典型的是在千分之几到百分之几的范围内，并且通常以与某

标准的千分偏差——δ，来表示。

氧同位素，已开发出报告其组成的两个标准。地球化学家对非碳酸盐岩物质以相对于SMOW（标准平均海水）的千分偏差来报告氧同位素比值：

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{样品} - (^{18}O/^{16}O)_{SMOW}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}}\right] \times 10^3 \qquad (11-1)$$

对于碳酸盐岩物质则以相对于PDB（皮狄拟箭石）碳酸盐标准来报告$\delta^{18}O$。此任一样品相对两标准之间的δ值的关系为

$$\delta^{18}O_{PDB} = 1.030866\delta^{18}O_{SMOW} + 30.86 \qquad (11-2)$$

氢同位素比值，δD以相对于SMOW报告；碳同位素，$\delta^{13}C$以相对于PDB表示；氮同位素，$\delta^{15}N$以相对于大气氮表示（表示为ATM）；硫同位素，$\delta^{34}S$以相对于狄亚布洛峡谷铁陨石中的陨硫铁表示（表示为CDT）。表11-1为这些标准的同位素组成。

表11-1　稳定同位素标准的同位素组成

元素	表示法	比值	标准	绝对比值
H	δD	D/H ($^2H/^1H$)	SMOW	1.557×10^{-4}
Li	δ^6Li	$^6Li/^7Li$	NBS L-SVEC	0.08306
B	$\delta^{11}B$	$^{11}B/^{10}B$	NBS 951	4.044
C	$\delta^{13}C$	$^{13}C/^{12}C$	PDB	1.122×10^{-2}
N	$\delta^{15}N$	$^{15}N/^{14}N$	大气（ATM）	3.613×10^{-3}
O	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	SMOW/PDB	$2.0052\times10^{-3}/1.94516\times10^{-3}$
	$\delta^{17}O$	$^{17}O/^{16}O$	SMOW	3.76×10^{-4}
S	$\delta^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	CDT	4.43×10^{-2}
Si	$\delta^{30}Si$	$^{30}Si/^{28}Si$	NBS-28	0.033532
	$\delta^{29}Si$	$^{29}Si/^{28}Si$	NBS-28	0.050804

二、分馏因子

分馏因子α是两相中同位素比值的比：

$$\alpha_{A-B} \equiv \frac{R_A}{R_B} \qquad (11-3)$$

两相间同位素的分馏也可表示为：$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$，$\Delta$与$\alpha$之间的关系为

$$\Delta \approx (\alpha - 1)10^3 \text{ 或 } \Delta \approx 10^3\ln\alpha \qquad (11-4)$$

正如我们将见到的，在平衡时，α与热力学平衡常数有关：

$$\alpha_{A-B} = (K/K_\infty)^{1/n} \qquad (11-5)$$

式中n是交换的原子数，K_∞是无限高温度处的平衡常数，K为通常所述的平衡常数（除了使用浓度而不是活度外，因为活度系数的比等于1，即活度系数对同位素没有影响）。

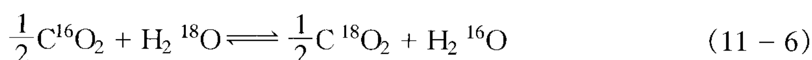
第二节　同位素分馏的热力学与量子力学原理

同位素分馏可由动力学与平衡效应产生。前者是直观性的估计，但后者看起来有点令

人惊奇。首先，我们知道元素的化学性质是由其电子结构决定的，且核对化学反应不起作用。

一、平衡同位素分馏

多数同位素分馏是由平衡引起的。平衡分馏由气相、液相中分子及晶体中原子的平移、旋转与振动运动引起的，因为与这些运动有关的能量取决于质量。系统趋于调整自己以使其能量最小化。因此，同位素将使其振动、旋转与平移能量最小化而分布。这三种能量中，目前认为振动能对同位素分馏是最重要的。振动在固相中是原子运动的惟一方式。正如我们所预期的，这些影响都很小。如，下列反应的平衡常数在25℃时仅为1.04，反应的 ΔG（$=-RT\ln K$）仅为 $-100\mathrm{J/mol}$。



$$\frac{1}{2}C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \frac{1}{2}C^{18}O_2 + H_2{}^{16}O \qquad (11-6)$$

二、同位素分馏的量子力学原理

至少在定性水平上，很容易理解同位素分馏为什么由振动引起的。氢分子的两个氢原子，它们并不相互保持在固定距离上，即使在绝对零度也连续双向振动。这种振动的频率定量化，也就是只可能是离散频率值。图11-1是氢分子中作为原子间距离函数的能量示意图。随着原子来回振动，它们势能的变化如曲线所示。零点能（ZPE）是分子在基态振动时的能级，该状态中分子处于低温。零点能总是类似和谐振动最小势能之上的某有限量。相同元素不同同位素势能曲线是一致的，但是如图11-1所示，零点振动能是不同的，较轻的同位素振动能处于较高量子水平上，较重的同位素振动能较低。由于振动能的不同，要分解分子而获得的能量，即结合能对不同的同位素结合是不同的。例如：要分解一个 D_2（$^2H_2$）需要441.6 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，但是分解 $^1H_2$ 分子仅需431.8 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。因此，两个氘原子形成的键比H-H键强9.8 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。键强度上的这种差别也能导致动力学分馏，因为分解较容易的分子反应更快。

依据玻尔兹曼分布律，具内能 E_i 的分子概率为

$$P_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum g_j e^{-E_j/kT}} \qquad (11-7)$$

每个分子的平均能量为

$$\bar{E} = \sum E_i P_i = \frac{\sum n_i E_i}{\sum n_i} = \frac{\sum g_i E_i e^{-E_i/kT}}{\sum g_i e^{-E_i/kT}} \qquad (11-8)$$

式中：g 为统计加权因子；n_i 为能量为 E_i 的分子数；k 为玻尔兹曼常数。

方程（11-8）分母就是分配函数 Q。因此，反应的自由能变化为

$$\Delta G_r = -R\ln\prod_i Q_i^{v} \qquad (11-9)$$

因为同位素交换反应的平衡常数与分配函数有关：

$$K = \prod_i Q_i^{v} \qquad (11-10)$$

对于反应（11-6），其交换反应可简单地表示为

$$K = \frac{Q^{0.5}_{C^{18}O_2} Q_{H_2^{16}O}}{Q^{0.5}_{C^{16}O_2} Q_{H_2^{18}O}} \qquad (11-11)$$

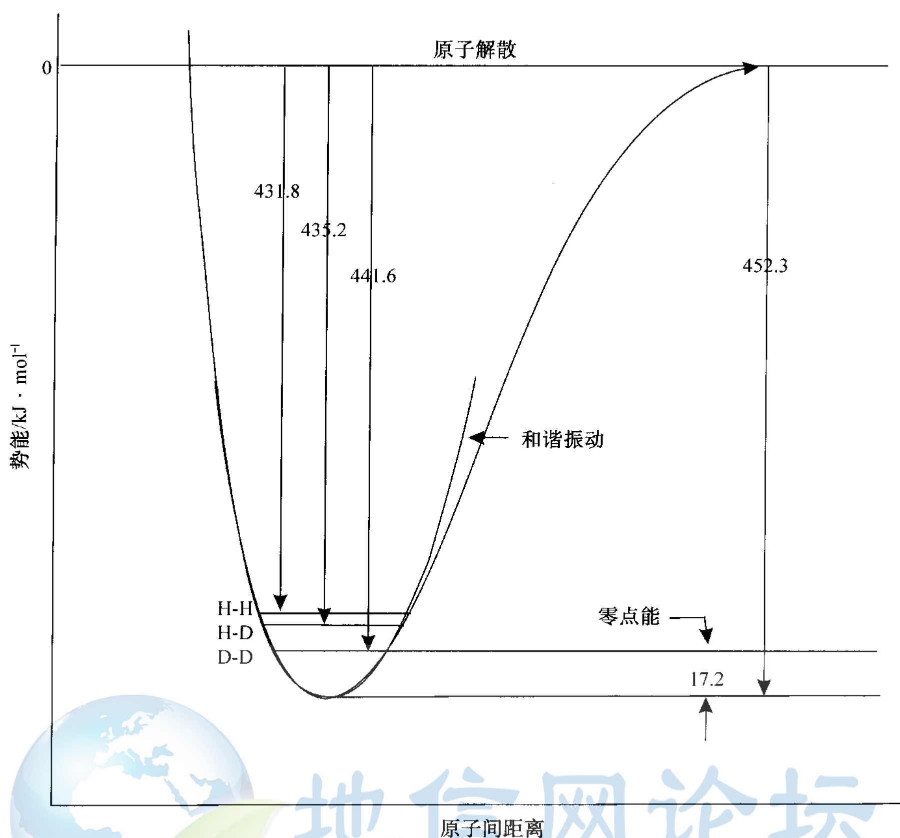


图 11-1 氢分子的能级水平图

（据 White，2000）

H_2 的基本振动频率是 4405 cm^{-1}，HD 为 3817 cm^{-1}，D_2 为 3119 cm^{-1}，H_2 的零点能高于 HD，而 HD 的又高于 D_2，箭头所指能量是要将三种分子解散所需的能量（单位：$kJ \cdot mol^{-1}$）

对于气体分子有三种运动：振动、旋转与平移。分配函数可写成平移、旋转、振动电子分配函数的乘积：

$$Q_{total} = Q_{vib} Q_{trans} Q_{rot} Q_{ele} \tag{11-12}$$

原子能量及其电子构形并不受同位素差异的影响，因此最后一项在此可忽略。振动是同位素分馏的最重要的贡献者，且它是固相中惟一的运动。因此，我们先计算振动分配函数。我们可由和谐振动近似简单的双原子分子（如 CO 或 O_2）中的原子振动。量子振动的能量为

$$E_{vib} = (n + 1/2)h\upsilon \tag{11-13}$$

式中：υ 是基态振动频率；h 是普朗克常数；n 为振动量子数。振动运动的分配函数为

$$Q_{vib} = \frac{e^{-h\upsilon/2kT}}{1 - e^{-h\upsilon/kT}} \tag{11-14}$$

对于多原子分子，可表示为

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{e^{-h\upsilon_i/2kT}}{1 - e^{-h\upsilon_i/2kT}} \tag{11-15}$$

对于理想的和谐振动，频率与质量减小之间的关系为

$$v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{11-16}$$

式中 k 是压迫常数，它决于分子的电子构形，但与同位素无关，μ 为质量减少：

$$\mu = \frac{1}{1/m_1 + 1/m_2} \text{或} \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{11-17}$$

分子旋转运动也量子化，我们可将双原子分子作为围绕质量中心的哑铃旋转近似处理。一量子刚性旋转的旋转能为

$$E_{\text{rot}} = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \tag{11-18}$$

式中：j 是旋转量子数；I 是惯动量，$I=\mu r^2$，这里 r 是原子间的距离。

统计加权因子 g，在此等于（$2j+1$），因为围绕两个旋转轴可发生旋转。例如，如果 $j=1$，对于分子有 j（$j+1$）=2 个量子，这两个量子有（$2j+1$）个分布方式：都围绕 x 轴，都围绕 y 轴或相对。因此：

$$Q_{\text{rot}} = \sum (2j+1)\mathrm{e}^{-j(j+1)h^2/8\pi^2 Ik} \tag{11-19}$$

因为旋转能的空间小，方程（11－19）可积分得到

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{11-20}$$

式中 σ 是对称因子，对于异核分子，如^{16}O-^{18}O 其值为 1，对于同核分子，如$^{16}O-{}^{16}O$ 为 2。这是因为在同核分子中量子必须在旋转轴之间均等分布，即 j 必须都是偶数或者是奇数。这种限制不适于异核分子，因此成为对称因子。

最后，与三个可能的平移运动（x、y、z）中每一个相关的平移能量对于盒子中粒子的薛定谔方程的解给出

$$E_{\text{trans}} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \tag{11-21}$$

式中：n 为平移量子数；m 为质量；a 为盒子的尺度。

此表达式可插入到方程（11－8）中。在大约 2 k 以上，平移能级之间的跨度小，因此方程（11－8）可积分。记住有三个自由度，结果是

$$Q_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \tag{11-22}$$

这里 V 是盒子的体积（a^3）。因此，总分配函数为

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{trans}} = \frac{\mathrm{e}^{-hv/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-hv/kT}} \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \tag{11-23}$$

出现在平衡常数表达式中的是分配函数的比值，上式中许多项最终可消去。因此，相同双原子分子中两个不同的同位素 A 与 B，可简化为

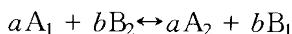
$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{\dfrac{\mathrm{e}^{-hv_A/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-hv_A/kT}} \dfrac{I_A}{\sigma_A} m_A^{3/2}}{\dfrac{\mathrm{e}^{-hv_B/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-hv_B/kT}} \dfrac{I_B}{\sigma_B} m_B^{3/2}} = \frac{\mathrm{e}^{-hv_A/2kT}(1-\mathrm{e}^{-hv_B/kT}) I_A \sigma_B m_A^{3/2}}{\mathrm{e}^{-hv_B/2kT}(1-\mathrm{e}^{-hv_A/kT}) I_B \sigma_A m_B^{3/2}} \tag{11-24}$$

由于键长实际上与同位素组成无关，进一步简化为

$$\frac{Q_A}{Q_B}=\frac{e^{-hv_A/2kT}(1-e^{-hv_B/kT})\mu_A\sigma_B m_A^{3/2}}{e^{-hv_B/2kT}(1-e^{-hv_A/kT})\mu_B\sigma_A m_B^{3/2}}=\frac{e^{-h(v_A-v_B)/2kT}(1-e^{-hv_B/kT})\mu_A\sigma_B m_A^{3/2}}{(1-e^{-hv_A/kT})\mu_B\sigma_A m_B^{3/2}} \tag{11-25}$$

注意到除振动项外，所有的温度项被消去。因此，只有振动造成同位素分馏的温度依赖性。

为了从平衡常数计算分馏因子 α，必须计算出 K_∞。对于反应：



$$aA_1+bB_2\leftrightarrow aA_2+bB_1$$

式中：A_1 与 A_2 指的是相同物质仅在同位素组成上有差别的两个分子；a 和 b 是化学计量系数，平衡常数为

$$K_\infty=\frac{(\sigma_{A_2}/\sigma_{A_1})^a}{(\sigma_{B_1}/\sigma_{B_2})^b} \tag{11-26}$$

因此，对仅单个同位素交换的反应，K_∞就是简单的对称因子比。

三、分馏因子的温度依赖性

如上所示，分馏因子的温度依赖性仅依靠振动贡献。在温度 $T\ll hv/k$ 时，方程（11－14）、（11－25）中的 $1-e^{-hv/kT}$项趋于1，因此可以忽略掉。因此，振动分配函数为

$$Q_{vib}\cong e^{-hv/2k} \tag{11-27}$$

进一步简化，因为 Δv 很小，利用近似式 $e^x\approx 1+x$（当 $x\ll 1$ 时），因此，振动能分配函数为

$$Q_{vib}^A/Q_{vib}^B\cong 1-h\Delta v/2kT$$

因为平移与旋转贡献与温度无关，这种形式的关系为

$$\alpha\cong A+\frac{B}{T} \tag{11-28}$$

换言之，低温时 α 与温度呈反相关变化关系。

高温时，$1-e^{-hv/kT}$项明显不为1。并且在较高的振动频率时，并不是近似的和谐振动，并且其他几个近似假设也不成立，因此分馏因子与温度间的近似关系为

$$\ln\alpha\propto\frac{1}{T^2} \tag{11-29}$$

由于 α 一般较小，$\ln\alpha\approx 1+\alpha$，因此 $\alpha\propto 1+1/T^2$。温度无限高时，分馏因子为1。

二氧化碳与水之间^{18}O 与^{16}O 之间的分配如图11-2所示，接近200℃时 $\alpha\propto 1/T$ 的关系成立，在此温度以上遵守 $\alpha\propto 1/T^2$ 的关系。

四、成分与压力依赖性

有关相中化学键的性质在决定同位素分馏上是最重要的。普遍性规律是重同位素进入到最紧密键合的相中。具高离子势与低原子质量的键具高的振动频率并趋于优先结合重同位素。例如，石英（SiO_2）是典型的最富^{18}O 的矿物，而磁铁矿的^{18}O 最低。在石英中氧主要是以共价键结合，但在磁铁矿中主要是离子键结合。O在石英中比在磁铁矿中结合更强烈，因此前者富集^{18}O 硅酸盐中阳离子在主要离子位置上的替代（典型的八面体位置）对氧的结合仅具次要影响，因此O同位素在相似硅酸盐间的同位素分馏一般是小的。具有强共价键特征位置（典型的四面体位置）上的阳离子的替代导致较大的O同位素分馏。因此，例如，可预计碱性长石端员系列与水之间的分馏是类似的，因为仅涉及到 K^+、

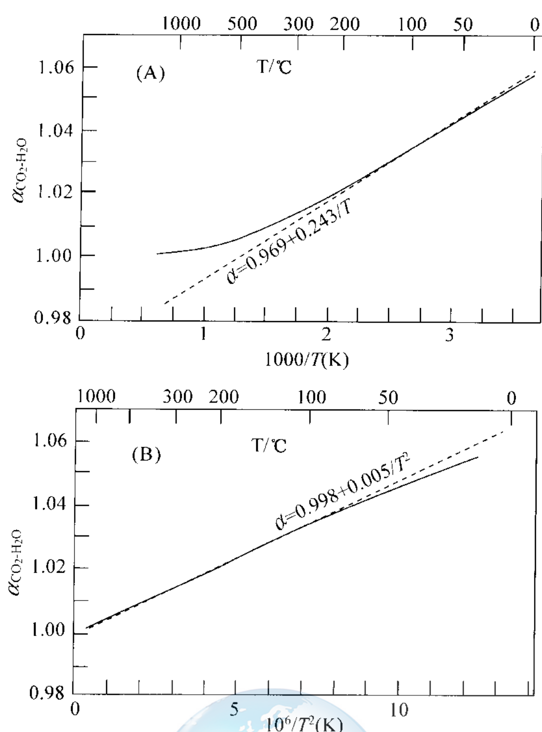


图 11-2 CO_2-H_2O 之间 ^{18}O 分馏因子 α 与 $1/T$ (A)、$1/T^2$ (B) 之间的关系
(据 White, 2000)

(A)中虚线表示温度到 200℃ 时的关系为：$\alpha=0.969+0.243/T$；(B)中虚线表示的关系为：$\alpha=0.998+0.005/T^2$

Na^+ 的替代；而斜长石端员系列与水之间的分馏因子较大，因为此系列涉及到 Al 替代 Si 及 Ca 替代 Na，且 O 与 Si 和 Al 在四面体位置上的键具大的共价性。

碳酸盐趋于非常富 ^{18}O，因为 O 与小的、高电价的 C^{4+} 离子键合。方解石与水之间的氧同位素分馏 $\Delta^{18}O_{cal-w}$ 在 25℃ 时大约为 30‰。碳酸盐中的阳离子的作用是次要的(由于阳离子在振动频率上的质量效应)。当 Ba 替代 Ca 时，$\Delta^{18}O_{carb-w}$ 减少到大约 25‰(因为 Ba 大约是 Ca 质量的三倍)。

晶体结构起次要作用。在文石与方解石之间的 $\Delta^{18}O$ 是 0.5‰的数量级。然而，在石墨与金刚石之间明显具大的分馏（10‰）。

压力对分馏因子的影响较小，在 20×10^8 Pa 以上不大于 0.1‰。因为 $\partial\Delta G/\partial P=\Delta V$，因此很容易理解压力效应。一个原子的体积完全由其电子结构所决定，它并不依赖于原子核的质量。因此，同位素交换反应的体积变化将很小，基本上不依赖于压力。因为当晶体被压缩时，振动频率与键长变化基本没有影响。硅酸盐的压缩率为万分之一的数量级，因此，可以预期是 10^{-4} 或更小，一般不明显。

第三节 同位素动力学分馏

同位素动力学分馏正常地与快速、不完全或无方向过程有关，如蒸发、扩散、分解反应和生物学参与的反应。例如，温度与平均动能有关。理想气体中，所有分子的平均动能是相同的。动能为

$$E=\frac{1}{2}mv^2 \tag{11-30}$$

考虑 CO_2 的两个分子，$^{12}C^{16}O_2$ 与 $^{13}C^{16}O_2$。如果它们的能量相等，其速度比为 $(45/44)^{1/2}$，或 1.011。因此，$^{12}C^{16}O_2$ 在给定时间内比 $^{13}C^{16}O_2$ 扩散远 1.1%。然而，这种结果主要限于理想气体，即低压，分子间的碰撞不经常并且分子间力可以忽略。当分子碰撞重要时，扩散系数的比值是 CO_2 与空气（平均分子质量为 28.8）质量减少的平方根的比值：

$$\frac{D_{^{12}CO_2}}{D_{^{13}CO_2}} = \frac{\sqrt{\mu_{^{12}CO_2-air}}}{\sqrt{\mu_{^{13}CO_2-air}}} = \frac{17.561}{17.406} = 1.0044 \tag{11-31}$$

因此，预计气体扩散将导致4.4‰，而不是11‰的分馏。

含有重同位素的分子更稳定并且比含轻同位素的具更高的分解能。如增高能量使D_2分子分解的能量是441.6kJ/mol，而要分解H_2分子的能量是431.8kJ/mol。因此分解C—H键比C—D键更容易。在反应达到平衡处，同位素分馏将由以上因素控制。而反应没有达到平衡，较轻的同位素通常优先富集于反应产物中，因为与轻同位素键效应在反应物中更易破裂。大的动力学效应与生物参与的反应有关（如光合作用、细菌还原），因为这类反应一般没有达到平衡并未完成（如，植物并不将所有CO_2转化为有机碳）。因此，在植物（碳水化合物）中相对于大气CO_2，光合作用产物中^{12}C富集；由硫酸盐细菌还原产生的H_2S中富集^{32}S。

定量地，因为反应速率常数可表示为

$$k = Ae^{-E_B/kT} \tag{11-32}$$

式中：k是速率常数；A是频率因子；E_B是障碍能。如，在分解反应中，障碍能是分解能与分子处于基态的零点能之间的差，或是稍更高的振动频率。频率因子与同位素成分无关，因此在HD分子与H_2分子间的反应速率比为

$$\frac{k_D}{k_H} = \frac{e^{-(\varepsilon-\frac{1}{2}h\upsilon_D)/kT}}{e^{-(\varepsilon-\frac{1}{2}h\upsilon_H)/kT}} \tag{11-33}$$

或

$$\frac{k_D}{k_H} = e^{(\upsilon_H-\upsilon_D)h/2kT} \tag{11-34}$$

代入各常数，及H_2与HD分子波数（记住$\omega = c\upsilon$，此处c为光速），计算出的比值为0.24。换句话说，H_2分子比HD分子的反应快4倍，具非常大的差别。对于较重的同位素，速率差较小。例如，对于$^{16}O_2$与$^{18}O\,^{16}O$计算出的相似比值表明$^{16}O_2$比$^{18}O\,^{16}O$分子快15%。

较轻的分子其较大的平移速度使它们更易突破液面并比相同成分的重分子更迅速蒸发。因此，大洋表面的水蒸气其典型的$\delta^{18}O = -13‰$；而平衡时蒸汽仅比液面轻9‰。

让我们看看在水与水蒸气间的氧同位素分馏的一种动力学效应。瑞利分馏（或凝结），类似于分离结晶。A是含有主要同位素的$H_2\,^{16}O$的量，B是含有微量同位素的$H_2\,^{18}O$的量。该速率下这些组分蒸发速率与存在的量成正比：

$$dA = k_A A \tag{11-35a}$$

$$dB = k_B A \tag{11-35b}$$

由于同位素成分影响反应、蒸发，速率$k_A \neq k_B$。分馏因子与平衡常数有关，对于动力学分馏，分馏因子简单地是速率常数的比，因此：

$$\frac{k_B}{k_A} = \alpha \tag{11-36}$$

并且

$$\frac{dB}{dA} = \alpha\frac{B}{A} \tag{11-37}$$

重排后积分得到

$$\ln \frac{B}{B^{\circ}} = \alpha \ln \frac{A}{A^{\circ}}$$

或

$$\frac{B}{B^{\circ}} = \left(\frac{A}{A^{\circ}}\right)^{\alpha} \qquad (11-38)$$

这里 A°和B°是A 与B 的原始量，两边同时除以 A/A°得到

$$\frac{B/A}{B^{\circ}/A^{\circ}} = \left(\frac{A}{A^{\circ}}\right)^{\alpha-1} \qquad (11-39)$$

因为 B 仅占总水中的微量，A 基本上等于总水量，A/A°基本上等同于f，即原始水保留下的分数。因此：

$$\frac{B/A}{B^{\circ}/A^{\circ}} = f^{\alpha-1} \qquad (11-40)$$

方程两边减 1，得到

$$\frac{B/A - B^{\circ}/A^{\circ}}{B^{\circ}/A^{\circ}} = f^{\alpha-1} - 1 \qquad (11-41)$$

上式左边就是相对于原始比值的偏差。千分相对偏差简化为

$$\Delta = 1000(f^{\alpha-1} - 1) \qquad (11-42)$$

当然，当水从蒸汽中凝结时应用相同的原理。假定 α 值为 1.01，δ 将随f（剩余的蒸汽分数）而变。

即使蒸汽与液相通过凝结保持平衡，剩余蒸汽的同位素组成将连续变化。相关方程为

$$\Delta = 1000\left(1 - \frac{1}{(1-f)/\alpha + f}\right) \qquad (11-43)$$

瑞利分馏与平衡分馏的同位素变化如图 11-3 所示。

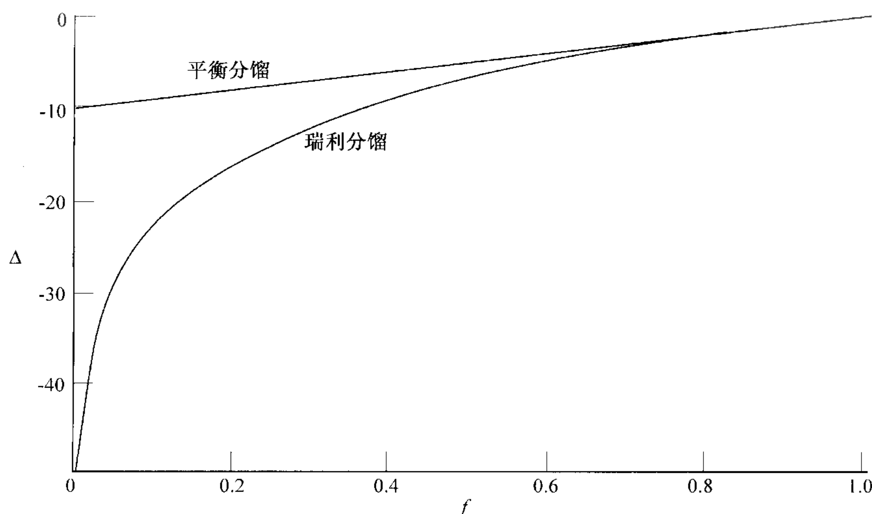


图 11-3　瑞利与平衡分凝聚过程中同位素比值的分馏

（据 White，2000）

Δ是原始蒸汽的氧同位素组成与蒸汽剩余 f 时的蒸汽氧同位素组成的千分偏差

第四节　同位素地球化学

稳定同位素的主要应用之一是地质温度计。像“常规”化学地质温度计一样，稳定同位素地质温度计依据平衡常数的温度依赖性。这种依赖性可表示为

$$\ln K = \ln\alpha = A + \frac{B}{T^2} \tag{11-44}$$

实际上，常数 A 与 B 是随温度缓慢变化的函数，在绝对 0 度时，K 趋向 0，对应着完全分离；在无限高温度时趋于 1，对应着无同位素分馏。我们可从系统温度的增高熵的变化来定性了解。无限高温时（忽略无限高温时无相、无同位素的问题），为完全无序，因此两相间同位素将随机混合。绝对 0 度时，为完全有序，因此没有两相间的同位素混合。然而，A 与 B 在有限温度范围内充分不变，可当作常数处理。我们也注意到低温时，方程（11-44）的形式变为 $K \propto 1/T$。

重要的是，如果相平衡且分馏因子的温度依赖性已知，可由任何两相间的同位素分馏计算出温度。确实，有太多的同位素地质温度计以致不能在此都涉及到。表 11-2 列出了石英与其他氧化物和硅酸盐间氧同位素分馏方程中的系数 A 与 B。图 11-4 表示一些矿物对之间氧同位素分馏因子与温度的关系。

表 11-2　石英与其他氧化物和硅酸盐间低温时的氧同位素分馏系数

Φ	A	B
长石	0	$0.97+1.04b^*$
辉石	0	2.75
石榴子石	0	2.88
橄榄石	0	3.91
白云母	−0.60	2.2
角闪石	−0.30	3.15
黑云母	−0.60	3.69
绿泥石	−1.63	5.44
钛铁矿	0	5.29
磁铁矿	0	5.27

（据 White，2000）

注：$\Delta_{Q_{Z-\phi}} = A + B \times 10^6/T^2$；$b^*$ 是长石中斜长石摩尔分数，因此这项考虑了以上讨论的成分依赖性。

因为平衡常数与温度平方的倒数的依赖性，稳定同位素地质温度计主要用于低温，也就是非岩浆温度。在温度超过 800℃ 左右，分馏一般较小，由它们获得精确温度是困难的。然而，即使在上地幔温度（1000℃ 或更高），分馏尽管小，仍明显存在，在 600 到 1300℃ 间实验测定的分馏因子与理论计算相吻合，如表 11-3 所示。

表 11-3　高温（600～1300℃）氧同位素分馏系数

	Cc	Ab	An	Di	Fo	Mt
Qz	0.38	0.94	1.99	2.75	3.67	6.29
Cc		0.56	1.61	2.37	3.29	5.91
Ab			1.05	1.81	2.73	5.35
An				0.76	1.68	4.30
Di					0.92	3.54
Fo						2.62

（据 White，2000）

注：矿物对分馏系数表达式为：$1000\ln\alpha = B \times 10^6/T^2$，$B$ 即为表中的系数。Qz：石英，Cc：方解石，Ab：钠长石，An：钙长石，Di：透辉石，Fo：橄榄石，Mt：磁铁矿；T 温度单位为 K。数据引自 Chiba 等（1989）。

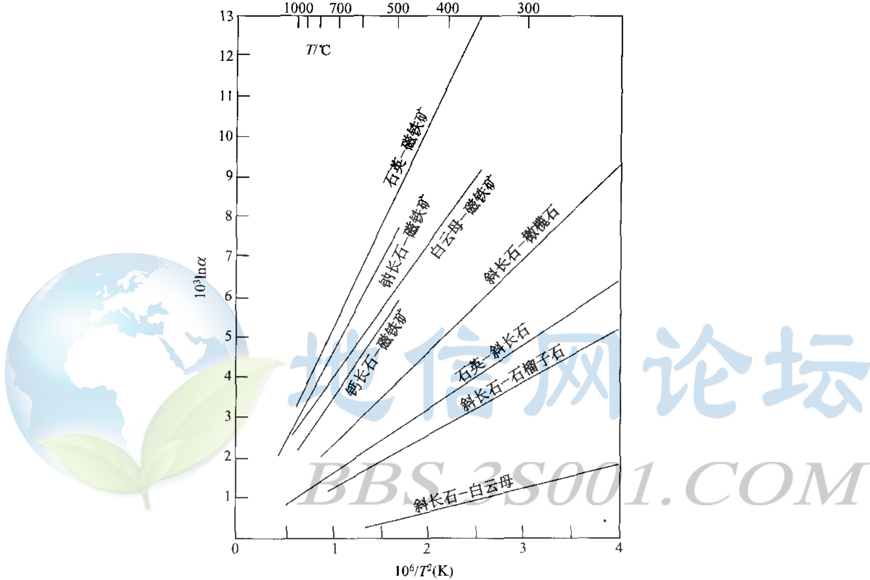


图 11-4　一些矿物对之间氧同位素分馏因子的温度函数关系

（据 White，2000）

表 11-4 列出了 H_2S 与含硫化合物之间的类似系数。如果相 α 与 γ 和 α 与 β 相互平衡，那么相 γ 与 β 也处于平衡。因此，这些表可得到所列任何两相间的分馏。H_2S 与其他含硫化合物之间的分馏因子与温度的关系如图 11-5 所示。

硫由于是变价元素，一定温度下，随着氧逸度与 pH 值的变化平衡其存的矿物相 $\delta^{34}S$ 存在很大差别。Ohmoto（1972）给出了 Fe-S-O 体系中 250℃ 下黄铁矿与重晶石硫同位素组成与氧逸度、pH 值的关系（图 11-6）。

氢同位素在水与水蒸气之间分馏在 230℃ 左右分馏系数 $1000\ln\alpha$ 由正值转为负值，在 280℃ 附近达到最低值，具体值如表 11-5 所示（郑淑蕙等，1986）。

冰与水在 0℃ 时的氢同位素的分馏系数 $10^3\ln\alpha$ 为 20；冰与海水在 −10℃ 时的分馏系数 $10^3\ln\alpha$ 为 26.6。冰与蒸汽在 −40～0℃ 之间的分馏方程为

$$10^3\ln\alpha_{冰-水蒸气} = -94.5 + 16.289 \times 10^6/T^2 \quad (11-45)$$

表 11-4　硫同位素分馏系数

Φ	B	A	T 范围（℃）
$CaSO_4$	6.0±0.5	5.26	200～350
SO_2	−5±0.5	4.7	350～1050
FeS_2		0.4±0.08	200～700
ZnS		0.1±0.05	50～705
CuS		−0.4±0.1	
Cu_2S		−0.75±0.1	
SnS		−0.45±0.1	
MoS_2		0.45±0.1	
Ag_2S		−0.8±0.1	
PbS		−0.63±0.05	50～700

（据 White，2000）

注：$\Delta_{f-H_2S}=A\times10^6/T^2+B\times10^3/T$（温度单位为 K），数据引起 Ohmoto 与 Rye（1979）。

表 11-5　不同温度下水－水蒸气间氢同位素分馏值

温度/℃	$10^3\ln\alpha$	温度/℃	$10^3\ln\alpha$	温度/℃	$10^3\ln\alpha$
0	106.0	140	16.3	280	−4.0
20	81.5	160	11.7	300	−3.4
40	61.3	180	7.4	320	−2.2
60	46.4	200	3.5	340	−1.3
80	30.1	220	0.1	360	−0.5
100	27.8	240	−2.2	374	0.0
120	21.5	260	−3.6		

（据郑淑蕙等，1986）

海水与水蒸气间的平衡分馏系数 $\alpha=1.0824$。

云母、闪石类矿物与水之间的氢同位素分馏可表示为

$$10^3\ln\alpha_{矿物-水}=-22.4\times10^6/T^2+26.2+2X_{Al}-4X_{Mg}-68X_{Fe} \quad (11-46)$$

上式中 X_{Al}、X_{Mg}、X_{Fe}分别为矿物中六配位相应阳离子的摩尔分数。其他一些含水矿物与水之间氢同位素的分馏如表 11-6 所示。

含碳矿物相间碳同位素的平衡分馏目前有关于变质岩中方解石与石墨间研究结果，其关系为

$$10^3\ln\alpha_{方解石-石墨}=5.6\times10^6/T^2-2.35 \quad (11-47)$$

这是针对日本中部变质带中共生的方解石与石墨碳同位素分析及白云石与方解石共生时方解石中的镁含量与温度的关系确定的，后者的关系为

$$\log M_{MgCO_3}=1.727\times10^{-3}T-0.223 \quad (11-48)$$

上式中温度为℃。对美国纽约变质岩研究中，由于定温用的是 Ti-Fe 氧化物地质温度计而导出不同的关系式（温度为℃）：

$$10^3\ln\alpha_{方解石-石墨}=-0.00748T+8.68 \quad (11-49)$$

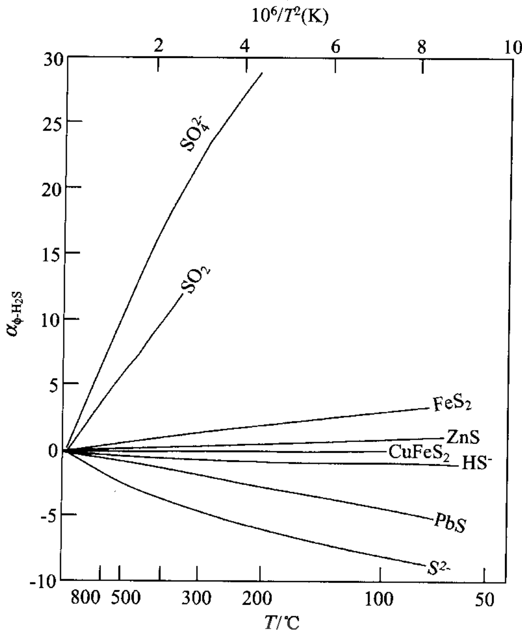


图 11-5　H_2S与含硫化合物间同位素分馏因子与温度的关系

（据 White，2000）

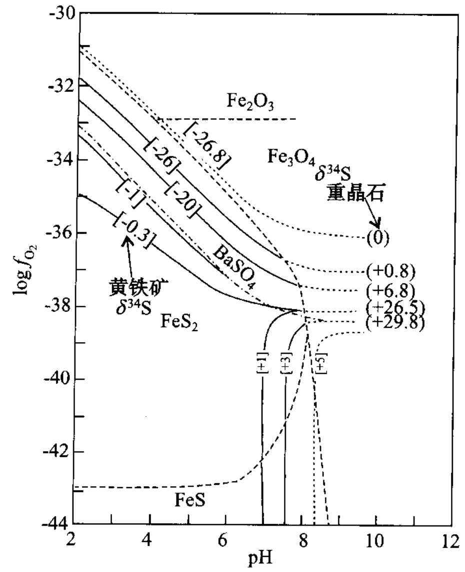


图 11-6　重晶石与黄铁矿硫同位素组成与氧逸度、pH 值的关系

（据 Ohmoto 等，1979）

方括号中为黄铁矿 $\delta^{34}S$、圆括号中为重晶石的 $\delta^{34}S$，体系总 $\delta^{34}S=0$，体系总硫含量为 0.1 M 硫/kg 水，—·－重晶石溶解/沉淀线

表 11-6　含水矿物－水之间同位素分馏方程

矿物	方　　程	适应范围
透闪石	$10^3\ln\alpha=-21.7\pm2$	350～650℃
透闪石	$10^3\ln\alpha=-31.47\times10^6/T^2+15.80$	>650℃
蛇纹石	$10^3\ln\alpha=8.6\times10^6/T^2-33.92$	150～500℃
高岭石	$10^3\ln\alpha=-23\pm7$	<200℃
蒙脱石	$10^3\ln\alpha=-19.6\times10^3/T+25$	29～120℃
伊利石	$10^3\ln\alpha=-39.8$	200℃
海绿石	$10^3\ln\alpha=-72.6$	6℃
三水铝石	$10^3\ln\alpha=-15.1$	风化温度
三水铝石	$10^3\ln\alpha=-66.2$	400℃
绿帘石	$10^3\ln\alpha=29.2\times10^6/T^2-138.8$	<300℃
绿帘石	$10^3\ln\alpha=-35.9\pm2.5$	300～650℃
斜黝帘石	$10^3\ln\alpha=-35.9\pm2.5$	300～450℃
黝帘石	$10^3\ln\alpha=15.07\times10^6/T^2-27.73$	280～650℃
勃姆石	$10^3\ln\alpha=-51.5\pm2$	280～380℃
勃姆石	$10^3\ln\alpha=-36.5\pm2$	<200℃

（据郑淑蕙，1986）

由于碳也是变价元素，与硫同位素组成一样，在不同矿物共存时各矿物相的碳同位素组成与氧逸度、pH值有关。因此，热液系统中方解石的 $\delta^{13}C$ 值不能反映热液体系总碳同位素组成，Ohmoto（1972）在250℃、总碳浓度为1 mol/L、热液总 $\delta^{13}C$ 为 −5‰、离子强度 I 为1.0的条件下，进行了碳同位素在各相间的平衡实验，结果如图11-7所示。强还原条件下，热液中可能有 CH_4 存在，使方解石、石墨的 $\delta^{13}C$ 均为正值。

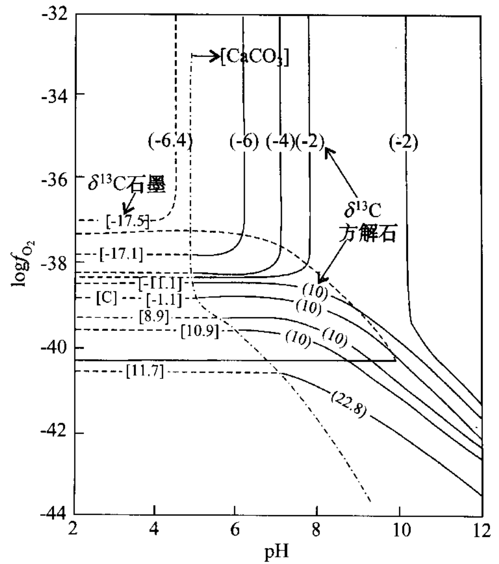


图11-7　方解石-石墨碳同位素组成与氧逸度、pH的关系（据Ohmoto等，1979）

所有地质温度计都依据表面上矛盾的假设：完全平衡在相的形成过程中或许在形成后达到，但是当它们随后冷却时这些相不再平衡。这些假设可以成立及地质温度计完全工作的理由是反应速率对温度的指数依赖性。

需要强调的是地质温度计的平衡基础的重要性。因为多数稳定同位素地质温度计（尽管不是所有的）用于相当低的温度，违反完全平衡的假设并不罕见。我们已经注意到同位素分馏可由动力学及平衡效应引起。如果反应没有完成，同位素差别可能与平衡效应一样反映动力学效应。其他的一些问题也可导致不正确的温度，如系统在冷却过程中于某较低温度处部分再平衡。同位素地质温度计的更深入的问题是交换反应的自由能相当低，意味着基本没有化学能驱动其反应。确实，同位素平衡可能常依赖于所发生的其他反应来驱动交换反应中所涉及的元素。固态交换反应在温度远低于熔点时尤其缓慢。固相间的平衡因此一般将依赖于这些相与流体的反应。后者对于“常规”地质温度计确实是这样，变质作用，是同位素地质温度计的重要应用领域之一，通常发生于流体存在的状态下。

同位素地质温度计确实具常规化学温度计所没有的几个优点。第一，没有伴随同位素交换反应的体积变化，因此也就没有平衡常数的压力依赖性。然而，Rumble提出了间接的压力依赖性，即分馏因子取决于流体成分，反过来也就取决于压力。第二，在常规化学地质温度计中一般依据固溶体原理，而同位素地质温度计可使用纯相，如 SiO_2 等。一般，任何对相关相成分的依赖具相对次要性（当然也有例外）。例如，在方解石与水之间的同位素交换与水中的 CO_2 的浓度无关。成分效应仅能预期存在于所涉及交换反应中影响元素形成的键。如，斜长石中Al替代Si，因为与氧的成键性质，影响O同位素分馏因子。

第五节　水文系统中的同位素分馏

同位素上的轻水具较轻的蒸汽压，因此也就比较重的同位素具较低的沸点。据拉乌尔定律，溶液上组分的分压等于溶液中的摩尔浓度乘以由纯溶液施加的分压。对于水的两个同位素，其拉乌尔定律为

$$p_{H_2^{16}O} = p^0_{H_2^{16}O}[H_2O^{16}] \quad (11-50a)$$

$$p_{H_2^{18}O} = p^0_{H_2^{18}O}[H_2O^{18}] \quad (11-50b)$$

由于一组分的分压与汽相中该组分的原子数成正比，那么液相水与汽相水之间的分馏因子 α 可定义为

$$\alpha_{l/v} = \frac{p_{H_2^{18}O}/p_{H_2^{16}O}}{[H_2^{18}O]/[H_2^{16}O]} \quad (11-51)$$

将式（11－50a）和（11－50b）代入式（11－51），得到以下关系：

$$\alpha_{l/v} = \frac{p^0_{H_2^{18}O}}{p^0_{H_2^{16}O}} \quad (11-52)$$

非常有趣的是，水蒸气相与液相之间的氧分馏因子正好是标准状态分压的比值。接着的问题是分压怎么随温度变化？热力学可给出答案。组分分压的温度依赖性可表示为

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (11-53)$$

式中：T 是温度；ΔH 是焓或蒸发潜热；R 是气体常数。在充分小的温度范围内，假定 ΔH 与温度无关，重排并积分，我们可得到

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + c \quad (11-54)$$

对于［$H_2^{16}O$］和［$H_2^{18}O$］可得到两个这样的方程，两式相减，得到

$$\ln \frac{p^0_{H_2^{18}O}}{p^0_{H_2^{16}O}} = A - \frac{B}{RT} \quad (11-55)$$

式中 A 与 B 均为常数。上式可改写为

$$\alpha = a e^{B/RT} \quad (11-56)$$

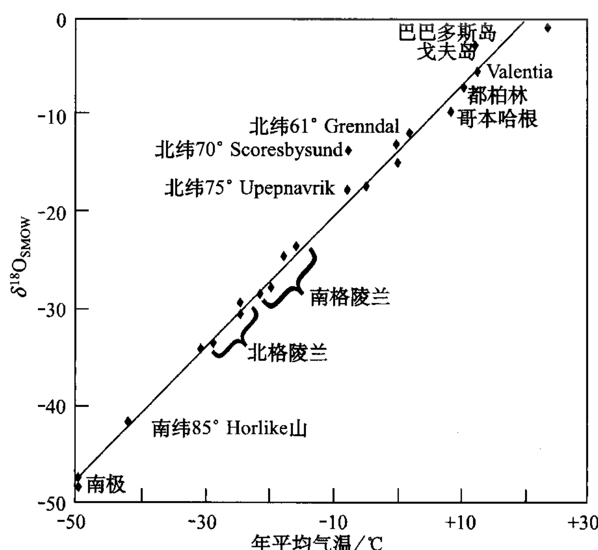


图 11-8　大气降水的 $\delta^{18}O$ 与气温的函数关系

（据 White，2000）

在大的温度区间里，ΔH 并不是常数，在这种情况下，分馏系数的对数依赖于温度平方的倒数，因此分馏系数的温度依赖性可表示为

$$\ln\alpha = A - \frac{B}{T^2} \quad (11-57)$$

以水与水蒸气之间的分馏为例，可以预计在水圈循环中水的同位素成分将具相当大的变化，事实上也是这样。图 11-8 表示全球降雨的 $\delta^{18}O$ 的变化。

由云降水与降雪是典型的瑞利（Rayleigh）凝结过程。同位素分馏因此遵循方程（11－43）。因此，除了 α 的温度依赖性外，降雨的同位素成分也依赖于 f，即残留于空气中的水蒸气

的分数。空气从蒸发的位置上运动越远，可能有更多的水凝结并作为雨水降落，因此方程（11－43）中的 f 值越小。因此，分馏将随远离蒸发区（主要在热带和温带海洋）而增加。由于山使空气上升，地貌也起冷却与水蒸气凝聚作用，因此也就是使 f 减小。因此从经过山区的空气中降雨，其同位素上将比海边上的轻，如图 11-9 所示。

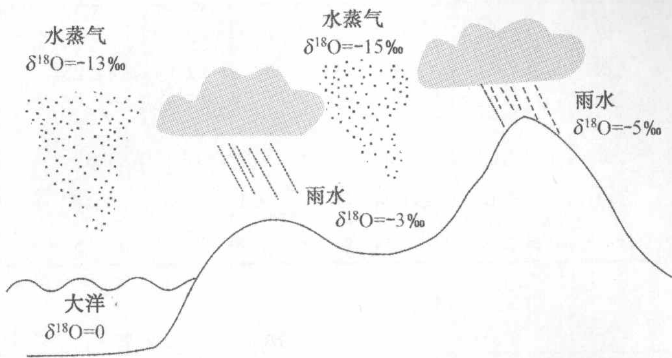


图 11-9 瑞利分馏过程与向陆内 $\delta^{18}O$ 降低示意图

（据 White，2000）

氢及氧同位素在水循环中将分馏。确实，正如图 11-10 所示，$\delta^{18}O$ 与 δD 在降水中相关性很好，这种直线关系由 Craig（1961）首次确定，因此又称为 Craig 线。然而，氢同位素由于其质量差更大而分馏更大。

1975 年 Yurtsever 对全球采样网点资料进行了全面总结，由观测周期较长的 74 个台站的年平均 δ 值线性拟合得到如下方程：

$$(\overline{\delta D})_W = (8.17 \pm 0.08)(\overline{\delta^{18}O})_W + (10.56 \pm 0.64) \qquad (11-58)$$

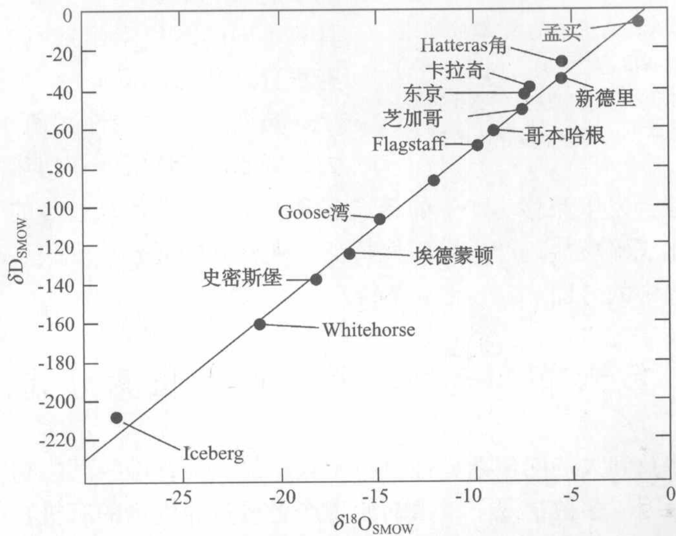


图 11-10 北半球大气降水中 δD 与 $\delta^{18}O$ 的变化

（据 White，2000）

其关系为：$\delta D = 8\delta^{18}O + 10$

上式中 $(\bar{\delta})_W$ 代表降水量的加权平均值。各类台站雨水线的氢氧同位素线性方程如表 11-7 所示（Yurtsever et al.，1981；卫克勤，1997），表中 (δ) 为算术平均值。

表 11-7　各类台站雨水线氢氧同位素线性方程

台站类型	方　　程	相关系数
岛屿台站	$(\overline{\delta D})_W=(8.47\pm0.25)(\overline{\delta^{18}O})_W+(11.11\pm1.24)$，$n=25$	0.990
	$(\overline{\delta D})_W=(8.51\pm0.24)(\overline{\delta^{18}O})+(10.21\pm1.04)$，$n=25$	0.991
海岸台站	$(\overline{\delta D})_W=(8.07\pm0.12)(\overline{\delta^{18}O})_W+(10.44\pm1.07)$，$n=29$	0.997
	$(\overline{\delta D})_W=(8.03\pm0.11)(\overline{\delta^{18}O})+(9.59\pm0.95)$，$n=29$	0.997
内陆台站	$(\overline{\delta D})_W=(8.14\pm0.15)(\overline{\delta^{18}O})_W+(9.17\pm1.64)$，$n=15$	0.998
	$(\overline{\delta D})_W=(8.01\pm0.15)(\overline{\delta^{18}O})+(6.49\pm1.70)$，$n=15$	0.998

（据卫克勤，1997）

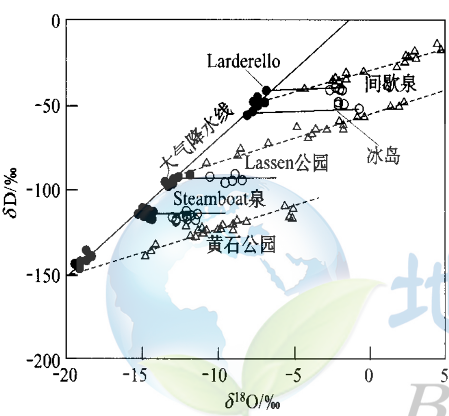


图 11-11　大气热液系统中的氢-氧同位素

（据 White，2000）

● 各地的大气降水；○ 相应地点的氯化物型地热水；△ 相应地点的酸性富硫化物地热水

热液系统稳定同位素地球化学的许多重要贡献的首要工作是 Craig 加以说明的，这些系统中的水是大气降水，而不是岩浆水（Craig，1963），主要依据是图 11-11 中的数据。每一个地热系统，“氯化物”型的地热水的 δD 与当地的降水和地下水是相同的，但 $\delta^{18}O$ 漂移到更高值。$\delta^{18}O$ 漂移是由于当地大气降水与热的岩石高温（≤300℃）反应所致。然而，因为岩石实际上不含氢气，水的氢同位素组成基本上没有变化。如果这些系统中的水为岩浆水，它将与当地的大气降水具有不同的同位素组成（有可能这些系统含有百分之几的岩浆水）。

热液系统的酸性富硫水具有不同于当地大气降水的 δD 值。在地热水的沸腾过程中当氢同位素分馏，就会发生漂移。产生的蒸汽富含硫化物。蒸汽与较冷的大气降水混合、凝结，硫化物被氧化成硫酸盐，产生其酸性特征。观察到的混合线反映了蒸汽与大气降水的混合以及沸腾过程中的分馏。

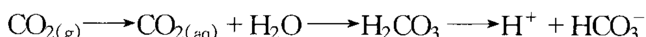
第六节　生物系统中的同位素分馏

生物过程常涉及到大的同位素分馏。对于碳、氮、硫，确实其生物学过程是造成同位素分馏的最重要原因。多数情况下，由初始生产者或自养生物的有机物的初始生产过程中产生最大的同位素分馏，包括所有植物和许多细菌。最重要的有机质生产方式是光合作用，但有机质也可由化能合成作用产生，如洋中脊的热液通道中。在初始生产过程中，碳和氮同位素均出现大的分馏。其他的一些分馏在随后的反应中也可发生并直到食物链上的异养生物消耗原始生产者，但这些一般较小。

一、光合作用中的碳同位素分馏

生物过程是碳同位素比值变化的主要原因。这些过程中最重要的是光合作用。光合作用的碳同位素分馏主要是动力学的。Park 和 Epstein（1960）提出分馏以几步进行。随后的研究解释了这几步中的分馏。

对于陆生植物（它们使用大气中的 CO_2），第一步是 CO_2 通过气孔扩散进入到叶片边缘和叶内的边界层。据理论，预期方程（11－31）分馏－4.4‰。海澡与水生植物光合作用能利用溶解的 CO_2 或 HCO_3^-。



$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

与溶解有关的平衡分馏为＋0.9‰（$^{13}CO_2$ 更易于溶解），在 CO_2 水解与分解过程中＋7.0 到＋8.0‰的平衡分馏。

在此，其化学路径有几条。多数植物使用核酮糖、二磷酸、羧化酶、加氧酶（RUBISCO）催化反应，该反应中核酮糖、二磷酸、羧化酶与一个分子的 CO_2 反应生成 3 个分子的 3－磷酸苷油酸，羧化作用过程中形成的含 3 个碳原子的化合物。碳随后被还原，形成羧化酶与新生核酮糖二磷酸。这些植物称为 C_3 植物，此过程为 Benson－Calvin 环，或简称为 Calvin 环。C_3 植物占现今植物的 90％，包括藻、自养细菌，并且是栽培植物（如小麦、水稻、坚果类）的主体。核酮糖二磷酸羧化存在着动力学分馏，几种方法确定在高等陆生植物中是－29.4‰。细菌羧化具不同的反应机制与较小的分馏，约为－20‰。因此，单个分馏综合起来预期陆生植物分馏－34‰。实际观察到的总分馏在－20‰～－30‰之间。在观察到的总分馏与预期总分馏间的不一致性仍是未解之谜。答案看起来是假定植物组织中的碳同位素分馏的量取决于植物内部 CO_2 的浓度与外部环境的比值。

其他的光合作用作用路径是 Hatch-Slack 环，是 C_4 植物所采用的，包括热带草与有关的作物，如玉米与蔗糖。这些作物使用磷酸烯醇丙酮酸盐羧化酶（PEP）来初步固定碳并形成草酰乙酸盐，是一种含 4 个碳的化合物。在此阶段发生非常小的分馏，大约－2.0‰～－2.5‰。磷酸烯醇丙酮酸盐羧化过程中，CO_2 以草酰乙酸盐的形式被固定在外叶肉内并作为 C_4 酸的一部分（为苹果酸盐或天冬氨酸盐）被带到内部的维管束鞘细胞中，而脱羧化并由 RuBP 再次固定下来。维管束鞘细胞中的环境几乎是封闭系统，因此实际上几乎所有的碳被带到那里由 RuBP 再固定，因此，在这一阶段几乎没有分馏。C_4 植物平均的 $\delta^{13}C$为－13‰。就像 RuBP 光合作用的情形一样，分馏看起来取决于环境的 CO_2 浓度。

第三组植物为 CAM 植物，具独特的代谢作用，称为景天酸代谢。这些植物一般利用 C_4 植物路径，但在一定条件下可使用 C_3 植物路径。这些植物一般适应于干旱环境，包括菠萝与许多仙人掌，它们的 $\delta^{13}C$ 处于 C_3 与 C_4 植物之间。

陆生植物（利用大气中 CO_2）一般比海洋与水生植物（利用溶解的 CO_2 与 HCO_3^-，二者一起称为溶解的无机碳或 DIC）具更大的分馏。溶解的 CO_2 与 HCO_3^- 之间具＋8‰的平衡分馏。因为海水中 HCO_3^- 比溶解的 CO_2 高两个数量级，海藻利用 HCO_3^- 并因此趋于表现出在光合作用过程中溶解的碳酸盐与有机碳之间具较低的净分馏。海水中的扩散比空气中的慢，因此扩散常常是速率受限制步骤。多数水生植物具某种膜束缚机制抽提 DIC，当 DIC 低时就可进行。当 DIC 浓度高时，水生与海洋植物间分馏一般类似于陆生植物。当其含量低时，植物积极地抽提 DIC，因为多数碳被抽进细胞固定下来其分馏较小。因

此，在溶解无机碳与有机碳之间的碳同位素分馏在藻类中低达5‰。

并不奇怪，固碳作用中的碳同位素分馏也是依赖于温度。因此，观察到在冷水浮游生物中比温水生物的分馏要高。然而，这种现象也反映了动力学效应：因为随着温度增高溶解度降低，在温水中溶解的可利用 CO_2 一般较少。因此，较大量的 CO_2 被利用，其结果是较少的分馏。大洋表面水因为光合作用过程中 ^{12}C 的摄入，一般富集 ^{13}C（图11-12）。富集的程度取决于生产力：生物学生产面积表现出较大的亏损。另一方面，深水富集 ^{12}C。有机质通过水柱向下同时分解与“重新矿物化”，即由细菌作用转化为无机碳，深水富集 ^{12}C 与总DIC。因此，生物活度起“抽”碳作用，且特别是从表层到深水的 ^{12}C。

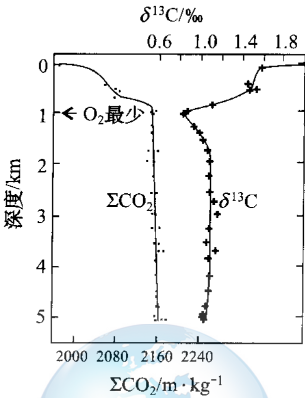


图11-12　北大西洋总溶解无机碳与 $\delta^{13}C$ 的深度剖面

（据White，2000）

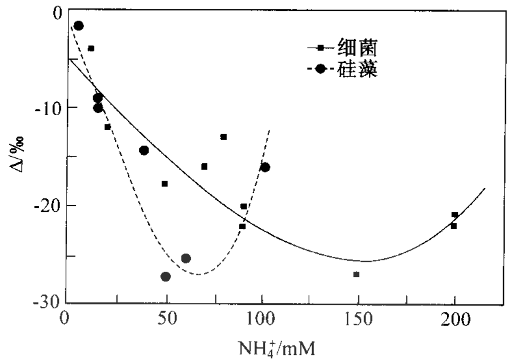


图11-13　溶解氨浓度上细菌与硅藻氮同位素分馏的依赖性

（据White，2000）

本质上，所有的有机质通过光合作用产生。随后的反应转换光合作用产生的碳水化合物成为有机体使用的其他各类有机化合物。在这些反应中进一步发生分馏。这些分馏被认为在成因上是动力学的并且可部分由富集 ^{12}C 的有机C—H键和富集 ^{13}C 的有机C—O键。^{12}C 在呼吸中优先消耗（因为键较弱并反应较快），使残余有机质富集 ^{13}C。因此，有机体的碳同位素组成在食物链向上端变得稍更正。

二、生物过程中的氮同位素分馏

氮是生物学过程中的另一个重要的元素，是所有氨基酸、蛋白质和其他主要化合物的基本组成。氮同位素分馏的理解比碳同位素的要少得多。无机氮有五种重要的形式：N_2，NO_3^-，NO_2^-，NH_3 和 NH_4^+。平衡同位素分馏出现于这五种形式之间，而动力学分馏出现在氮的生物学同化过程中。氨是氮的一种形式，通过生长的植物最终进入到有机质中。多数陆生植物依赖固氮（即还原）与氧化态氮（NO_3^- 和 NO_2^-）的共生细菌，几种（如蓝绿藻与豆科植物）能直接利用 N_2。在这些情况下，氮首先必须由还原酶的作用还原。与碳一样，在氮同化过程中每一步都可发生分馏。

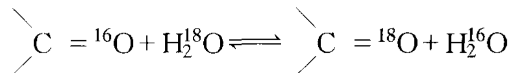
而氨同化过程中的同位素分馏仍没有了解清楚，看起来它强烈依赖于氨离子的浓度。植物中氮同位素分馏的模式意味着分馏对氨丰度的依赖。在细菌和硅藻与 NH_4^+ 浓度间的分馏研究中发现（图11-13），从最高到中等氨离子浓度反应了由细胞将活动态氨的搬运

通道打开。在最低浓度处，基本上所有可利用的氮被搬运到细胞并同化，因此没有见到同位素分馏。

海洋颗粒氮与非固氮浮游生物的同位素组成典型值是 $\delta^{15}N$ 为 −3‰～ +12‰。没有受到人工施肥影响的陆生非固氮植物具 +6‰～ +13‰的窄范围，但同位素上平均较轻。海洋蓝－绿藻的范围 −4‰～ +4‰，多数在 −4‰～ −2‰的范围内。多数固氮陆生植物在 −2‰～ +4‰之间典型地比非固氮植物重。

三、植物的氢与氧同位素分馏

氧由 CO_2、H_2O 和 O_2 等进入到生物质中。然而，CO_2 与 O_2 两者在光合作用过程中与水处于氧同位素平衡，并且水是 O 的主要来源。因此，植物水同位素组成决定了植物质的氧同位素组成。植物质的氧同位素组成看起来由水与羰基氧（氧—碳双键）之间的交换反应控制。



$$>C={}^{16}O+H_2^{18}O \rightleftharpoons\ >C={}^{18}O+H_2^{16}O$$

这些反应测得的分馏是 +16‰～ +27‰（即有机结合的氧较重）。与此相一致的是，多数植物的纤维素其 $\delta^{18}O$ 为（+27±3）‰。然而，其他因素在植物的氧同位素成分上也起作用。首先，水的同位素成分从北极地区的 $\delta^{18}O$ 的 −55‰到大洋的 0 值间变化。第二，如果光合作用快速发生，完全平衡程度就越低，导致较少的分馏。最后，一些水的分馏可出现于蒸发过程，导致植物中残留水更重。

光合作用过程中氢同位素分馏出现于有机质中富集轻同位素。在海藻中，已观察到 −100‰～ −150‰的同位素分馏，比陆生植物（−86‰～ −120‰）中稍高。陆生植物间，在 C_3 与 C_4 植物之间看起来还存在差别。前者的分馏为 −117‰～ −121‰，而 C_4 植物的分馏在 −86‰～ −109‰。然而，对确切的分馏机制了解甚少。

氧同位素在蒸发过程中水与分馏的同位素成分变化在控制植物的氢同位素组成上是重要的。

四、硫同位素的生物分馏

尽管是生命必需元素，硫在生物组织中为微量组分（C∶S 原子比大约为 200）。植物以硫酸盐的形式吸收硫，随后将其还原成硫化物并结合成半胱氨酸。在穿过细胞膜与结合过程的输运中并没有明显的硫同位素分馏，但在还原过程中（即硫酸盐同化还原）有 +0.5‰～ −4.5‰的分馏。这明显低于预期的大约 −20‰的分馏，表明由原始生产者摄入的多数硫被还原并进入到组织中。

然而，硫在生物过程中起两个重要的作用。首先，硫以硫酸盐的形式可作为电子接受体或氧化剂的作用，并被硫还原细菌所利用。此过程释放出 H_2S，被称为硫酸盐异化还原，在生物化学循环中起着重要作用，两者都为硫与大气氧来源库，+5‰～ −46‰的较大分馏与此过程相伴。此过程目前已知产生最明显的硫同位素分馏，因此控制着表生过程中的硫同位素成分。沉积硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 大约是 +17‰，类似大洋硫酸盐的同位素组成（+20‰），而沉积硫化物的 $\delta^{34}S$ 为 −18‰，活体生物质的 $\delta^{34}S$ 一般为 0。

硫的最后一个重要作用是作为还原剂。硫化物是某些类型的光合细菌及 CO_2 还原到有机碳中其他细菌使用的电子接受体。特别的，也许是洋底热液通道中的化学合成细菌。它们使用通道中释放的 H_2S 作为能源并形成这些独特生态系统中的食物链的基础。此过

程的分馏为 + 2‰ ~ - 18‰。

五、同位素与食物

正如我们所见到的，两个光合作用路径，C_3 与 C_4 植物群导致有机碳具不同的同位素组成。陆生 C_3 植物其 $\delta^{13}C$ 平均为 - 27‰，C_4 植物的 $\delta^{13}C$ 平均为 - 13‰。海洋植物（均为 C_3 型）利用溶解的重碳酸盐而不是 CO_2。海水重碳酸盐大约为 8.5‰，比大气 CO_2 重，因此海洋植物比陆生 C_3 植物平均重大约 7.5‰。另外，因为它们固定的碳源其同位素上具更大可变性，海洋植物的同位素组成也具更大的可变性。最后，海洋藻青菌（蓝绿藻）在光合作用过程中趋于比真正的海洋植物具较小的碳同位素分馏，因此在 $\delta^{13}C$ 上趋于平均高 2‰ ~ 3‰。

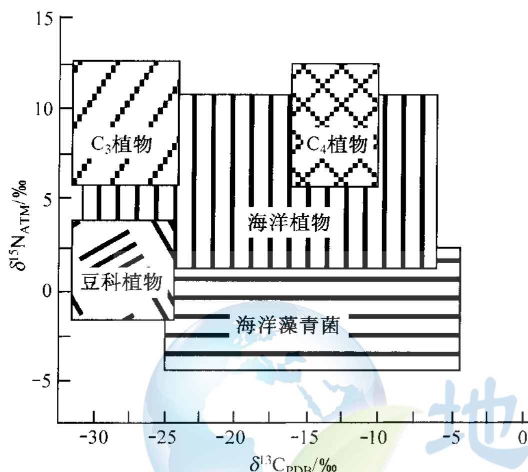


图 11-14　主要自养生物 C-N 同位素间的关系
（据 White，2000）

植物据其氮源也可分成两类：能直接利用 N_2 的与仅能利用氨与硝酸盐的“固定”氮的。前者包括豆科植物（如大豆、豌豆等）与海洋藻青菌。豆科植物，均为 C_3 植物，利用 N_2 与固定氮，其平均 $\delta^{15}N$ 为 + 1‰，而现代非豆科植物平均大约为 + 3‰。史前非豆科植物具更高的正值，平均也许是 + 9‰，因为现在土壤氮同位素组成已受到化肥的影响。两群植物，可能的 $\delta^{15}N$ 的范围是 ± 4‰或 ± 5‰，因为海洋藻青菌的 $\delta^{15}N$ 为（ - 1 ± 3)‰。因此，据它们的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 值，自养生物可分成几组（图 11-14）。

DeNiro 和 Epstein（1978）研究了动物与其食物的碳同位素组成间的关系。他们发现由动物仅有轻微的碳同位素分馏并且动物组织的碳同位素组成紧密反映动物的食物。一般，动物组织中的碳比其食物中的高大约 1‰。动物组织与其食物间的小分馏是由于由 ^{12}C 形成的键比 ^{13}C 形成的稍弱。较弱的键在呼吸过程中易于断开，因此所调查的多数动物呼吸的 CO_2 比其食物的稍轻就不足为奇。在碳同位素上当有机碳进入到食物链中仅有少量的分馏。

陆生食物链通常并没有多于 3 级的营养水平，意味着最大 + 3‰的分馏；海洋食物链可具高达 7 级的营养水平，表明在原始生产者与顶端食肉者间的最大碳同位素差别可达 7‰。这些差别小于原始生产者中所见到的差别。

在另外的研究中，DeNiro 和 Epstein(1981)发现动物组织的 $\delta^{15}N$ 反映动物食物的 $\delta^{15}N$，但比其食物高 3‰ ~ 4‰。因此，与碳不同，氮同位素的明显分馏将在食物链中发生。这些关系如图 11-15 所示。这些结果说明有可能由碳与氮的同位素组成来推断动物的食物。

Schoeninger 和 DeNiro（1984）发现动物的骨胶原体的碳与氮同位素组成类似于其组织的总体组成。骨中的磷灰石看起来埋藏后经历与大气降水的同位素交换，但是骨胶原体与牙珐琅质看起来较强地维持其原始同位素组成。这说明化石骨胶原体和牙齿的碳与氮同位素组成可用于重现化石动物的食物。

该方面的一个实例——马已在地球上生活了约 58 Ma。从早中新世开始，主要发展并

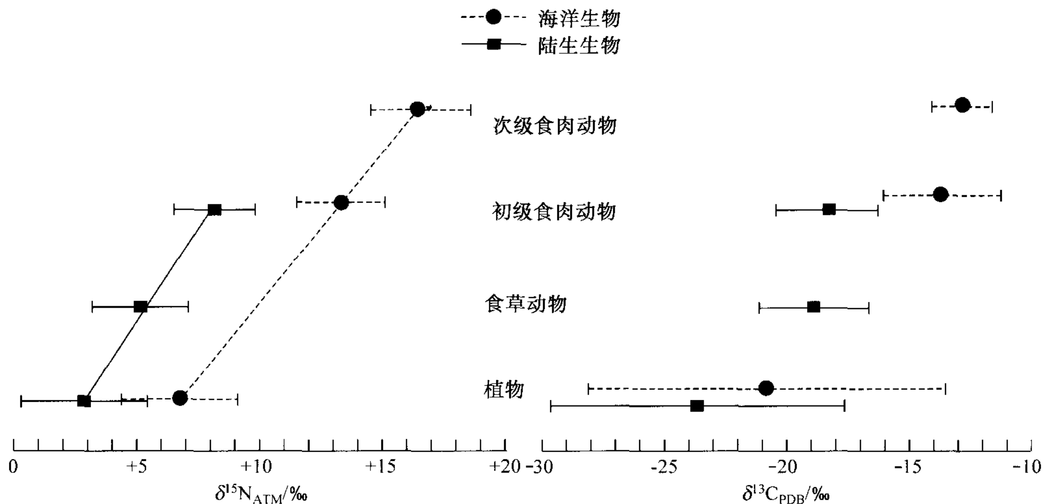


图 11-15　各种海洋与陆生生物中的 N、C 同位素组成
（据 White，2000）

且在北美种属数从 25 Ma 的 3 种到 10 Ma 前增加到 12 种。随后在中新世末种属数减少，最终北美种属在全新世灭绝。在齿形态上，与中新世的发展相伴，其主要变化是从低冠到高冠。接近 100 年里，这种齿的变化标准教科书的解释是其食物上从食叶到食草的变化所致。草含足够的二氧化硅使得它们具高的研磨性，因此高冠齿在食草动物中能活得更长并有利于马的食物转换。马食物的这种转换被认为反映了草地生态系统（或生物群系）的演化。这种推理导出：草地在中新世首次成为重要的生态群系。

碳同位素比值为证实此假设进行了首先尝试，因为多数草是 C_4 植物，而多数树与灌木是 C_3 植物。Wang 等人(1994)通过始新世到更新世的化石马牙齿珐琅质的碳同位素成分进行了这样的证明。他们发现牙齿的同位素组成与食物从 C_3 到 C_4 植被相一致的显著改变，但其出现比牙形态学上的变化晚。牙形态的变化始于中新世(约 18 Ma)，而 $\delta^{13}C$ 的转换大约发生于 7 Ma。这便引出了这样的矛盾：哪一个变化(形态学或碳同位素)能真实反映草地生态系统的表征。

另一个最近研究说明了可能的答案：草地出现于中新世，但仅在晚中新世 C_4 草才占主导地位。Quade 等(1989)推断巴基斯坦的生态系统从 C_3 占优势到 C_4 占优势由土壤碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 指示其转换在大约 7 Ma 前(图 11-16)。他们初步解释此响应是青藏高原的隆升与季风的发展。然而，其他证据，包括巴基斯坦土壤碳酸盐的氧同位素，说明季风发展大约早 1 Ma。进一步，亚洲和北美 C_4 草地占优势的同时性表明了全球性的原因，而季风是一种区域性现象。C_4 光合作用在 CO_2 低浓度时比 C_3 植物的路径更为有效。因此，C_4 植物的演化可能出现响应于依其他证据所提出的大气 CO_2 浓度的降低。

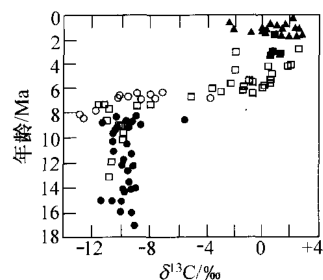


图 11-16　巴基斯坦 Potwar 高原古土壤碳酸盐 C 同位素随时间的演化
（据 White，2000）

第十二章　氢、氧同位素地球化学

氢、氧是自然界中最重要和分布最广的元素。氢的原子序数为1，相对原子量为1.0079。在自然界氢有三个同位素：^{1}H（氕，H）、^{2}H（氘，D）、^{3}H（氚，T），三者的相对丰度分别为99.985%、0.0156%、10^{-18}%。H与D为稳定同位素，T为放射性同位素，其半衰期为12.33a。氧的原子序数为8，相对原子量为15.9994。在自然界氧有三个同位素：^{16}O、^{17}O、^{18}O三者的相对丰度分别为99.759%、0.037%、0.204%。氢同位素地球化学的发展与水圈的研究密切相关，同时含水矿物、热液矿床的研究也积累了大量的资料。氧是大多数造岩矿物的重要组分，如硅酸盐、氧化物、碳酸盐、磷酸盐等，对于成岩、成矿过程的示踪起着重要的作用；同时水圈、生物圈的氧同位素组成是研究环境、气候变迁的重要手段。

第一节　岩石中氢、氧同位素的变异

一般岩石与矿物的$\delta^{18}O$为正值，也就是说它们相对于SMOW富集^{18}O。绝大多数硅酸盐的$\delta^{18}O$值在+5‰～+15‰之间。

一、岩浆岩的氢、氧同位素组成

火成岩的氧同位素组成因岩石类型不同而异，总的变化是$\delta^{18}O$=+5‰～+13‰，岩浆中各平衡共存的矿物中$\delta^{18}O$有如下规律，平衡时：石英（18.9‰～10.3‰）大于碱性长石（7.0‰～9.1‰）大于斜长石（6.5‰～9.3‰）大于白云母、角闪石（5.9‰～6.9‰）大于黑云母（4.4‰～6.6‰）大于磁铁矿（1.3‰～3.0‰），相邻矿物$\delta^{18}O$相差1.5‰～2‰。从超镁铁岩到酸性岩$\delta^{18}O$增高。超镁铁岩与球粒陨石的基本一致，其$\delta^{18}O$=5.0‰～7.0‰，变化范围窄，说明上地幔的氧同位素组成是相对均匀的。

基性岩$\delta^{18}O$为5.3‰～7.4‰，这与玄武岩浆起源于上地幔的假设是一致的，一般，喷出岩比深成岩亏损^{18}O。

大多数安山岩、粗面岩和正长岩的$\delta^{18}O$很难与玄武岩的分开，安山岩的$\delta^{18}O$为5.4‰～7.5‰，粗面岩和正长岩的为5.8‰～7.7‰。

中酸性岩石，$\delta^{18}O$=0～13‰，少数伟晶岩可以达到17‰，但中酸性火山岩小于10‰，比相应的深成岩贫^{18}O。

岩浆岩的$\delta^{18}O$值受以下因素影响：

1）岩浆的$\delta^{18}O$值；

2）分离结晶作用效应；

3）结晶作用的温度；

4）与水溶液及围岩的混染作用；

5）在固体线以下的温度条件下矿物重新平衡所产生的退化效应。

火成岩的氢同位素组成一般由分析其中的含水矿物得到，如角闪石、黑云母、白云母、绿帘石、黝帘石等。从上地幔衍生出来的岩浆，具有非常一致的氢同位素组成，其 $\delta D = -50‰ \sim -85‰$，这种原始岩浆的单一结晶作用不可能使较晚分异产物的 δD 有大的变化。一般认为低氢、氧同位素组成的火成岩是由于大气降水参与岩石形成过程作用所致。由于岩浆中一般氢的含量比氧的含量低得多，受到大气降水影响的岩浆其 δD 比 $\delta^{18}O$ 更容易偏低，δD 与 $\delta^{18}O$ 之间的变化与水/岩比值及作用过程有关。

二、沉积岩的氢、氧同位素组成

沉积岩的氢氧同位素组成通常与原始碎屑物质和自生沉积矿物的含量有关，因此，$\delta^{18}O$ 变化范围较大，为 10‰～44‰，除此之外，它还受两个主要反应控制：

1）水-岩同位素平衡，低温水-岩同位素反应强，碳酸盐岩和粘土岩具有高的 $\delta^{18}O$ 和 δD 值；

2）生物沉积岩中经生物分馏结果，形成地壳中最高的 $\delta^{18}O$ 和 δD。

因此，总体上，沉积岩以富含 ^{18}O 和 D 为特征。砂岩主要由石英和长石等碎屑物质所组成，其 $\delta^{18}O$ 一般较低，为 10‰～16‰，接近于火成岩中 ^{18}O 最高的花岗伟晶岩，反映酸性原岩的同位素组成特征。石灰岩和燧石是从水溶液中沉淀的碳酸盐和二氧化硅，具有在沉积岩中最高的 $\delta^{18}O$，为 22‰～36‰，页岩除含有一定数量的自生粘土矿物外，还有少量砂质物质，其 $\delta^{18}O$ 比砂岩高，比灰岩和燧石低，为 14‰～19‰，粘土矿物的氢氧同位素比值取决于与其平衡的水和成岩温度，表生粘土矿物：

$$\delta D = A\delta^{18}O + B$$

式中：A 为斜率，它是氢氧同位素成分间分馏程度比，与环境温度有关；B 为截距，取决于体系中水的同位素组成。

Lawrence 和 Taylor（1972）说明在高岭石和蒙脱石与大气降水以近于平衡的方式形成。因此，它们的 $\delta^{18}O$ 值相对于当地的大气降水系统漂移 +27‰，而 δD 漂移 30‰。因此，高岭石与蒙脱石构成一条近于平行大气降水的线，即所谓的高岭石线（图 12-1）。不同矿物其关系存在一定的差别：

蒙脱石 $$\delta D = 7.3\delta^{18}O - 260 \quad (12-1)$$

高岭石 $$\delta D = 7.5\delta^{18}O - 220 \quad (12-2)$$

热液成因粘土矿物更接近 Craig 线，表生成因的粘土矿物远离 Craig 线，根据氢氧同位素成分可以区分粘土矿物的成因。现代海水碳酸盐 $\delta^{18}O = +28‰ \sim 30‰$，认为与生物成因有密切关系。淡水碳酸盐 $\delta^{18}O$ 要低，这是由于淡水比海水具较低的 $\delta^{18}O$ 所致。

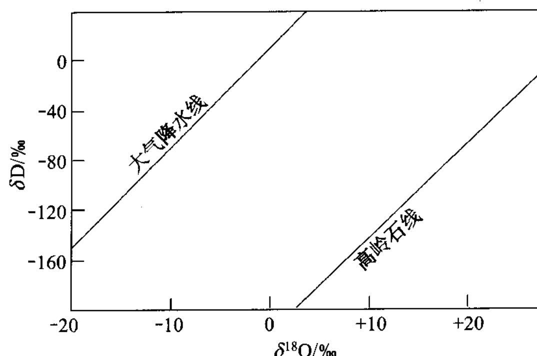


图 12-1　现代大气降水与高岭石中 δD 与 $\delta^{18}O$ 之间的关系

三、变质岩的氢、氧同位素

温度是区域变质作用的重要因素，变质作用过程形成的共生矿物，如果达到了同位素平衡就可根据共生矿物对的 $\delta^{18}O$ 差异计算其平衡温度。但是，此温度并不总

是反映变质作用所达到的最高温度，因为在变质以后的冷却期间会产生逆平衡，即在较低温度下矿物会出现再平衡，尤其是对方解石与长石这类能与氧达到迅速平衡的矿物。此外，原岩（矿物）的组成、变质流体与岩石（矿物）间的相互作用都会对最终变质产物的同位素组成产生影响。

一般，高级变质岩比低级变质岩的^{18}O含量低，矿物对间的Δ值差值也较小。在区域变质岩中从较低温的黑云母带到温度依次升高的石榴子石带、十字石-蓝晶石带、十字石-矽线石带、矽线石带、正长石－矽线石带，石英与变质矿物（白云母、石榴子石、黑云母、钛铁矿、磁铁矿）间氧同位素的差值Δ是逐渐变小。且不同矿物对给出的变质温度基本是一致的。

在变质作用过程中，虽然矿物因结构变化而造成同位素间重新平衡，但多数情况下这些平衡发生在固态条件下。因此，全岩可能仍为封闭体系而保持原岩的原始同位素组成，从而可识别变质岩原岩的特征。但在变质作用过程中，如果有变质流体的参与，且不为封闭系统，全岩的同位素组成对原岩识别就没有任何意义。

变质流体的主要组分是水与二氧化碳，变质矿物中流体包裹体的成分有助于确定变质流体的性质；同时矿物对的同位素测温或化学温度计确定形成温度后，利用某矿物的同位素组成及其与水平衡的温度方程也可计算出流体的氢、氧同位素组成。

第二节　水-岩相互作用

对于封闭的热液系统，我们可写出两个基本方程。第一个简单地描述水与岩石间的同位素平衡：

$$\Delta = \delta^{f}_{W} - \delta^{f}_{r} \qquad (12-3)$$

式中：下标 W 指水，r 表示岩石；上标 f 表示最终值。因此式 12－3 正好说明水与岩石的最终同位素组成间的差别等于分馏因子（假定处于平衡）。第二个方程是封闭系统的质量平衡：

$$c_W W\delta^{i}_{W} + c_r R\delta^{i}_{r} = c_W W\delta^{f}_{W} + c_r R\delta^{f}_{r} \qquad (12-4)$$

式中：c 指浓度（我们假定浓度不变，对于氧是有效的，但其他元素可能无效）；W 指水的质量；R 是所涉及岩石的质量；上标 i 指初始值，f 指最终同位素比。

这个方程正好说明反应前的同位素量必须等于反应后的。将两个方程相结合，得到水－岩比值的下列表达值：

$$\frac{W}{R} = \frac{\delta^{f}_{r} - \delta^{i}_{r}}{\delta^{i}_{W} - \delta^{f}_{W}} \frac{c_r}{c_W} \qquad (12-5)$$

初始$\delta^{18}O$一般可从未蚀变样品与大气降水的$\delta D-\delta^{18}O$线及可测定的岩石最终同位素组成。如果我们知道该岩石中有关矿物相的温度，便可估计出分馏因子。对于氧，岩石与水的浓度比在所有情况下均接近 0.5。

方程 12－5 地质上不是非常现实的，因为它用于封闭系统。对于完全开放的系统，水通过热的岩石将是更为现实的。在这种情况中，我们假定小量的水，dW，通过系统并导致岩石同位素组成上的增量变化，$d\delta_r$。这种情况下，我们可写出

$$Rc_r d\delta_r = [\delta^{i}_{W} - (\delta_r - \Delta)]c_W dW \qquad (12-6)$$

此方程表明由岩石交换的同位素质量等于由水交换的同位素质量。重排并积分上式得到

$$\frac{W}{R}=\ln\left(\frac{-\delta_{\mathrm{r}}^{i}+\delta_{\mathrm{W}}^{i}+\Delta}{-\delta_{\mathrm{r}}^{f}+\delta_{\mathrm{W}}^{i}+\Delta}\right)\frac{c_{\mathrm{r}}}{c_{\mathrm{W}}} \qquad (12-7)$$

因此，对于开放系统可像封闭系统一样推断出水/岩石比值。

氧同位素研究在水-岩相互作用中是一种很有价值的工具。蚀变矿物常常（尽管并不总是）与最大的水通量区域相伴，如侵入体上热水上涌区。这些区域可能具最低的 $\delta^{18}O$ 值。为了解其机理，我们解方程 12－7 中的 δ_{r}^{f}（岩石中的最终 $\delta^{18}O$ 值）：

$$\delta_{\mathrm{r}}^{f}=(\delta_{\mathrm{r}}^{i}-\delta_{\mathrm{W}}^{i}-\Delta)\mathrm{e}^{-\frac{WC_{\mathrm{W}}}{RC_{\mathrm{r}}}}+\delta_{\mathrm{W}}^{i}+\Delta \qquad (12-8)$$

假定岩石与水具初始均一的同位素组成，除了 W/R 与 Δ 外，所有的项都是常数，并且是温度的函数。因此，最终的 $\delta^{18}O$ 值是平衡温度、W/R 比的指数函数，如图 12-2 所示，假定原始岩浆水的 $\delta^{18}O$ 为 10‰，大气降水的 $\delta^{18}O$为－2‰。

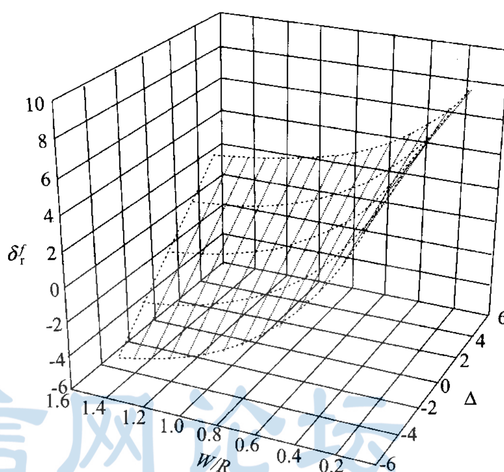


图 12-2　水岩相互作用 δ_{r}^{f} 与 Δ、W/R 比的函数关系

以蒙脱石的氢、氧同位素组成为例，我们分别计算以式（12－5）为代表的封闭系统和以式（12－7）为代表的开放系统在 100℃ 条件下，由于与大气降水的相互作用而造成的同位素组成的变化。计算中脱蒙石－水的氧同位素分馏方程采用 $10^3\ln\alpha=2.67\times10^6T^{-2}-4.82$，氢同位素分馏方程采用 $10^3\ln\alpha=-19.6\times10^3T^{-1}+25$（郑淑蕙等，1986）；大气降水的 $\delta D=-6‰$，$\delta^{18}O=-2$ ‰；蒙脱石的原始 $\delta D=-60‰$，$\delta^{18}O=16‰$。计算结果如图 12-3 所示，在该图中我们将沉积岩、原始岩浆水的同位素组成范围也一并标出。从该图可知，矿物/岩石与水相互作用过程由于水/岩比的不同导致最终产物的同位素组成发生漂移，这种漂移是由温度所决定的矿物-水之间的分馏因子、交代流体的同位素组成、流体与岩石中的氢和氧的含量等多种因素决定的。据研究，黑云母-长石系统与流体的相互作用造成的同位素漂移在 δD-$\delta^{18}O$ 图解上呈反 L 型（涂光炽等，1984）。

第三节　氧同位素与古气候学

也许对稳定同位素地质温度计的最成功与最有意义的应用是古气候学。至少自 1840 年 Louis Agassiz 的工作以来，地质学家一直考虑地球的气候在过去怎么变化的问题。直到 1947 年，他们还没有找到定量确定古温度变化的手段。在那一年，Harold Urey 开创了稳定同位素地球领域。在他 1947 年的经典论文中（Urey，1947），Urey 计算了碳酸钙与水之间氧同位素分馏的温度依赖性并提出碳酸盐的同位素组成可用作地质温度计。Urey的学生和博士后研究人员经验性地确定了方解石与水之间分馏的温度依赖方程为：

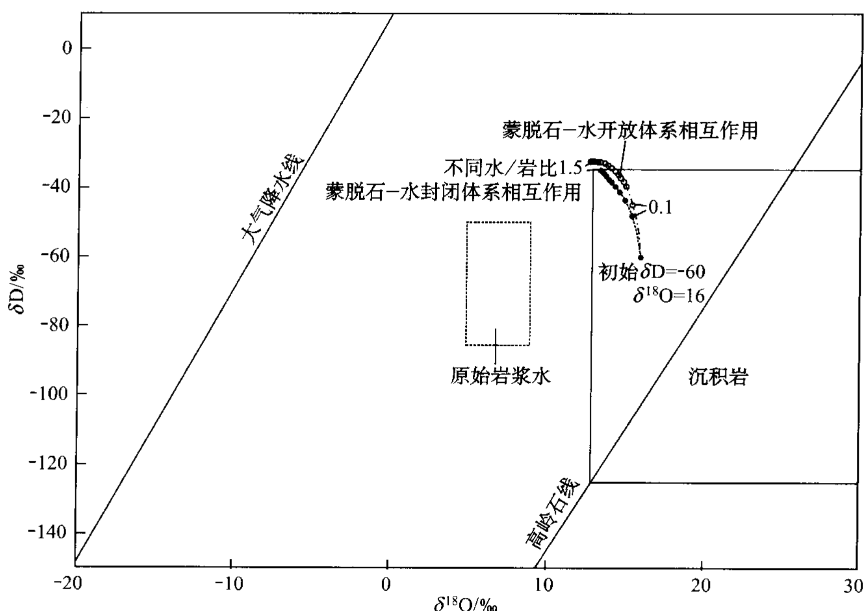


图 12-3　蒙脱石-水相互作用造成的氢、氧同位素漂移

$$t/℃ = 16.9 - 4.2\Delta_{Cal-H_2O} + 0.13\Delta^2_{Cal-H_2O} \tag{12-9}$$

如，Δ_{Cal-H_2O}从30‰到31‰，意味着温度变化8到12℃。Urey提出地球的气候历史可通过分析古海洋碳酸盐的氧同位素来恢复。尽管已证明此问题比Urey预计的要复杂得多，但已证明这是极富成果的研究领域。深海碳酸盐软泥含有极好的气候记录，我们也将要看到其他几个古气候记录也是可以利用的。

一、海洋第四纪的 δ^{18}O 记录与米兰柯维奇旋回

与古气候有关的原理相当简单。如Urey所提出的，有机质分泌的碳酸钙的同位素组成应提供古海洋温度的记录，因为碳酸盐与水之间的氧同位素分馏依赖于温度。实际上，此问题由于有机质或试验壳体的同位素组成不仅依赖于温度，而且也依赖于有机体生长环境中水体的同位素组成、关键影响（即不同的种属可能分馏氧同位素稍有差别）、埋藏后与沉积孔隙水的交换使得问题更为复杂。正如所证，关键影响与埋藏后的交换对于晚第三纪/第四纪碳酸盐通常并不非常重要，但水的同位素组成是很重要的。

对以恢复更新世温度历史为目的的深海沉积物岩心的首个同位素工作是由Emiliani（1955）完成的。Emiliani分析了来自世界海洋由活塞岩心取回的有孔虫的 δ^{18}O。引人注目的是Emiliani的许多发现今天仍是有效的，尽管它们已不同程度地被修改。这些发现表明并不是地貌学家已认识到的5个冰川期，Emiliani发现在过去60万年期间内有15个冰期–间冰期旋回。他发现这些是全球事件，即使在低纬度带也具显著的冷却，并认为第四纪气候的基本驱动力是地球轨道参数的变化。

Emiliani认识到海洋同位素成分由于同位素上的轻水储存在冰川中，在冰期与间冰期之间氧同位素组成将变化，因此海洋在冰期将富集^{18}O。他估计此因素对观察到的变化占20%。他将剩下的归结为温度对同位素分馏的影响。随后，Shackleton和Opdyke（1973）

得出冰川冰中同位素上的轻水储存是引起生物成因碳酸盐中氧同位素变化的主要因素，而温度的影响是次要的。

究竟多少变化是由于成冰中深海碳酸盐沉积物及多少是由于温度引起的同位素分馏效应的问题仍在争论中。答案部分取决于冰川冰的同位素成分与冰期与间冰期间可变化多少。相当清楚的是，正如 Emiliani 所假定的那样，冰川冰的平均 $\delta^{18}O$ 可能低于 −15‰。格陵兰为 −30‰～−35‰（相对于 SMOW），南极冰低至 −50‰。如果冰确切同位素组成与其体积可知，就可直接计算大陆成冰对海洋同位素组成的影响。如，现在大陆冰的体积为 $27.5\times10^6\ km^3$，而海洋的体积是 $1350\times10^6\ km^3$。假定冰川冰的平均 $\delta^{18}O$ 为 −30‰（相对于 SMOW），我们可计算出水圈总体的 $\delta^{18}O$ 是 −0.6‰（忽略淡水，它很少）。在威斯康星冰川的高度（最新冰），冰川冰的体积被认为已增加 $42\times10^6\ km^3$，相当于海平面降低 125 m。如果冰的 $\delta^{18}O$ 是相同的并等于现代的（−30‰），我们可很容易计算出海洋的 $\delta^{18}O$ 已增加 1.59‰。

我们可利用方程 12−9 来计算冰川体积效应对海水 $\delta^{18}O$ 的影响程度，从而估计温度的变化。据此方程，在 20℃，水与方解石之间的分馏应为 33‰。假定现在水温 20℃，在校正水同位素 0.5‰变化后，Emiliani 计算出冰期与现在间碳酸盐中 $\delta^{18}O$ 差 2‰，温度增加 6℃。换言之，同一地点冰期表层大洋水是 14℃。如果水的同位素成分上变化实际是 1.5‰，计算出的温度差仅为大约 2℃。因此，在深海碳酸盐 $\delta^{18}O$ 能用于计算古温度之前必须解决冰川冰体积和它的同位素组成。

由台地与珊瑚礁定年的海平面曲线对比指示 $\delta^{18}O$ 每变化 0.011‰代表海平面变化 1 m。据此和其他观察，现在一般假定海洋 $\delta^{18}O$ 在冰期与间冰期间变化大约 1.5‰，但确切值仍在争论中。

目前，如果不是几千个也有几百个深海沉积物岩心已分析了氧同位素比值。图 12-4 表示由 5 个关键岩心平均分析恢复的全球 $\delta^{18}O$ 记录（Imbrie 等，1985）。仔细检查全球曲线表明大约具 100000 年的周期性。这种相同的周期性在 Emiliani 的初始工作中是明显的，并使他得出冰期与间冰期旋回是由于地球轨道参数变化的结论。这些常称为米兰柯维奇旋回，依据是米兰柯维奇在 20 世纪 20 年代与 30 年代就认为地球轨道参数的变化引起冰期。

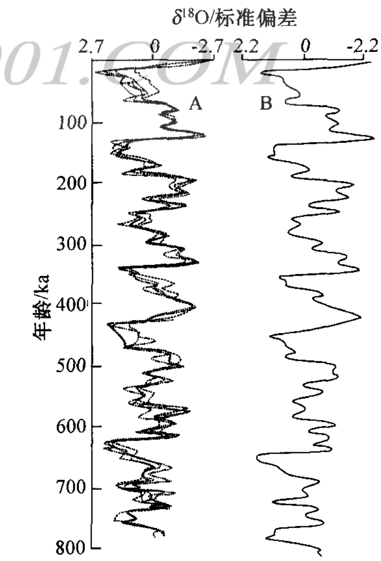


图 12-4　80 万年来全球氧同位素变化
（据 White，2000）
A—5 个关键岩心 $\delta^{18}O$ 标准偏差；
B—由 5 个岩心标准偏差平滑平均得到的曲线

地球轨道相对太阳的离心率（即轨道偏离圆的程度）与倾斜度（即地球旋转轴的倾斜程度）轻微变化，如图 12-5、12-6 所示。另外，当地球最靠近太阳时（近日点）地球旋转轴倾斜的方向发生变化，称之为岁差的现象。尽管这些米兰柯维奇参数中的变化对地球接受的总辐射可忽略不计，它们确实影响接受辐射的型式（暴晒）。如旋转轴的倾斜决定季节性与暴晒的纬度梯度。梯度具极端重要性，因为它驱动大气与海洋环流。如果倾斜小，季节性将降低（较冷的夏季，较温暖的冬季）

并且平均年暴晒梯度将较高。相对于地球轨道离心率的岁差也影响到季节性变化，如，现在地球在一月靠近太阳，结果，北半球冬季（南半球夏季）将更为温暖。对于给定的纬度与季节，岁差将导致±5%的暴晒差别。当地球的轨道仅是稍为椭圆，并且偏心率上的变化较小，这些变化被放大，因为暴晒与太阳-地球距离的平方倒数成正比。

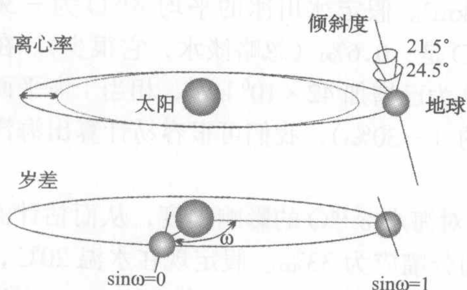


图 12-5 米兰柯维奇参数示意图
（据 White，2000）

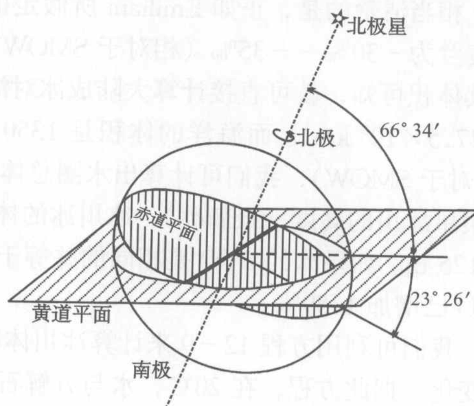


图 12-6 地球自转轴倾斜示意图
（据杨忠芳等，1999）

倾斜变化近似于周期41000 年的简单正弦函数从21.5°变为24.5°，目前的自转轴的倾斜度为23°26′。离心率的变化可近似用100000 年的周期描述，从近乎正圆变为椭圆。实际上，离心率的变化更为复杂，并以123000 年、85000 年、58000 年的周期更为精确地描述。类似地，岁差变具有23000 和18000 年的特征周期，如目前北半球的夏天从6 月的夏至左右开始，大约1 万年后，自转轴的方向相反，6 月将是南半球的夏天。

尽管 Emiliani 提出 δ^{18}O 的变化与这些轨道参数变化有关，对此问题的第一个定量方法是 Hayes 等（1976）提出的。他们对 δ^{18}O 曲线应用傅立叶分析。Hayes 等然后利用谱分析说明 δ^{18}O 曲线功率谱的许多出现于频率类似于米兰柯维奇参数所说明的那些。第一次令人信服的处理是 Imbrie（1985）所完成的。Imbrie 的处理涉及到对 Hayes 早期工作的几处改进与扩展。第一，他利用米兰柯维奇频率的改进值。第二，他注意到这些米兰柯维奇参数随时间变化（地球的轨道与倾斜受月球与其他行星和其他天文事件如流星撞击的重力场影响），并且气候系统对它们的响应可能也随时间变化。因此，Imbrie 分开处理第一与第二 400000 年（图 12-7）。

Imbrie 观察到气候并不即时响应驱动。如，最大温度直到最大暴晒4 周后的7 月晚期在纽约的伊萨卡岛达到最大，而最大暴晒出现于6 月21 日。因此，在驱动函数（暴晒）与气候响应（温度）之间存在相滞后。Imbrie 构筑出全球气候响应模式（如由 δ^{18}O 曲线测定的那样），该函数中米兰柯维奇6 个驱动函数中的每一个与不同的获得和相相伴。每一个参数的获得与相的值是统计学上由最小化图 12-4 上 δ^{18}O 曲线功率谱的残差找到的。得到的“获得与相模式”在图 12-7 上与过去400000 年及下一个25000 年的数据对比。该模式与数据的相关系数为0.88。相关系数的平方或 δ^{18}O 也因此是假定的冰体积的77%可由 Imbrie 的米兰柯维奇模式解释。400000~782000 年期间的相关性稍差，接近0.80。

由于地球轨道参数的变化并不影响地球接受到的年平均总暴晒，而仅仅是其空间与时间上的型式变化，人们可能会问这怎样能引起冰期？关键因素看起来是北半球高纬度地区夏季接受到的暴晒，这里是大的大陆冰盖发展区域。南半球，除南极外，大部分为海洋，因此并不受到冰期影响。当夏季没有足够热使北半球冬天积累的雪时融化，冰川就明显发展。

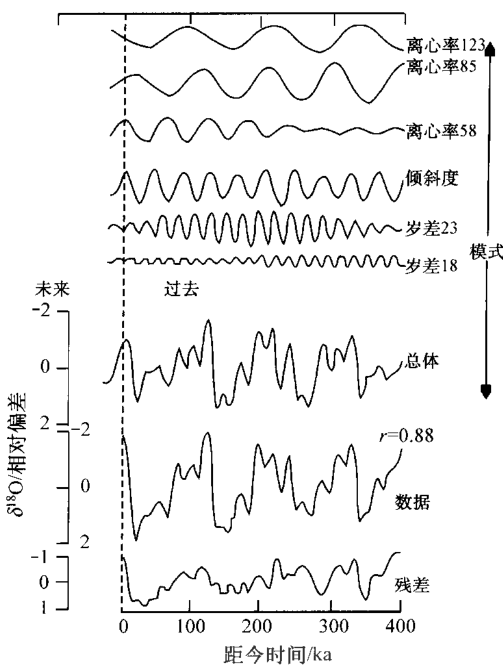


图 12-7　与离心率、倾斜度、岁差变化有关的氧同位素变化曲线的获得与相模式（据 White，2000）

然而，即使在给定纬度，暴晒的总变化是小的，并且本身不足以引起所观察到的气候变化。显然，存在反馈机制来放大基本的米兰柯维奇驱动函数。反馈机制之一是Agassiz识别的，也就是冰反射。雪与冰将进入的大部分太阳光反射到空中。因此，随着冰川发展，它们将进一步引起冷却。然而，南极任何额外的冰积累并不会导致反射的增加，因为大陆即使在间冰期也完全由冰覆盖。因此，北半球暴晒的主要作用是驱动气候旋回。其他可能的反馈机制包括二氧化碳与海洋环流。控制全球气候的大气 CO_2 的作用是特别重要的问题，因为化石燃料的燃烧已导致过去 150 年大气 CO_2 浓度的明显增加。

二、冰川冰的记录

气候学家早期认识到大陆冰保存着气候变化的地层学记录。在 20 世纪 60 年代，以检查气候记录与分析稳定同位素为目的所采的首个冰心来自格陵兰（如世纪营冰心）。随后的冰心扩展到格陵兰、南极与各山地冰川。这些冰心最显著与最有用的是南极 Vostok 站俄罗斯人所采的 2000 m 冰心（Jouzel 等，1987）并且与图 12-8 的海洋 $\delta^{18}O$ 记录对比。所示的海洋记录为 SPECMAP，它是依据 Imbrie 等（1984）的综合记录，但有年代学修改。冰心提供了 160000 年的 δD 与 $\delta^{18}O_{ice}$记录，它对应着全部冰川旋回。

Jouzel 等（1987）在减去了冰体积变化对海洋 δD 的影响后将 δD 转换为温度变化。这种转换是依据现代南极雪中温度与 δD 之间 6‰/℃ 的关系（他们使用环流模式发现了类似的关系）。水的氢同位素分馏比氧同位素分馏是更为敏感的温度函数。他们的结果，采自表面值，表明了冰期与间冰期间剧烈的 10℃ 温度变化。

Vostok 冰心定年仅依据冰-流模式。然而，所观察到的所有模式明显吻合于海洋 $\delta^{18}O$ 记录，特别是从 110000 年到现在。末次冰川消失的记录特别类似于海洋 $\delta^{18}O$ 记录，并且甚至表明了从距今 12 ka 到 11 ka 稍反转到冰期条件的趋势，它对应于北大西洋地区很好说明过的新仙女事件。非常明显的是 Vostok 同位素记录的谱分析表明了在 41 ka（倾斜频率）、25 ka 的变化的强峰，当考虑年龄误差时，它与 23 ka 的岁差频率相吻合。因此，Vostok 冰心数据看起来证实了米兰柯维奇气候驱动的重要性。有趣与有意义的是即使在

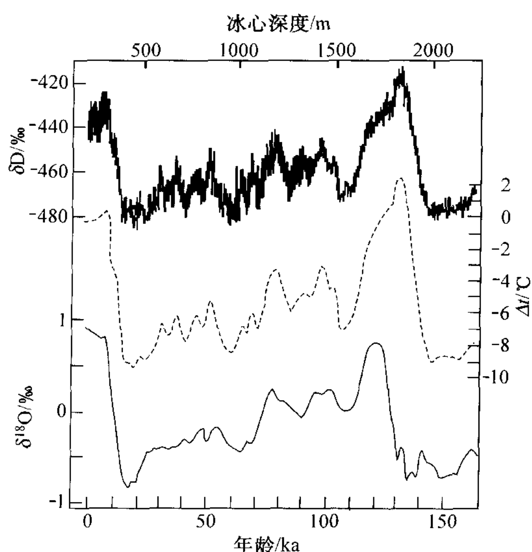


图 12-8 南极 Vostok 冰心冰的 δD、依碳酸盐沉积物计算的海水 $\delta^{18}O$ 及相对于现在年平均温度的计算温度差（据 White，2000）

此冰心中，取于南纬 87°，它也主要是在北纬 65°的暴晒控制影响。然而，在 Vostok 记录与海洋记录之间存在明显的差别。其中一些可能是由于定年的不精确，其他的可能反映南、北半球对轨道驱动的差别。

三、海相碳酸盐

在进行海水古温度的测量时，可以利用不同门类的生物骨骼及壳体来做氧同位素分析。其前提是该生物壳体能随温度变化始终与海水溶液保持同位素平衡。新生代能做氧同位素地质温度计的生物壳体有软体动物、有孔虫。

壳体同位素组分不仅受到海水温度的制约，而且还受到海水本身同位素组分背景值的影响。事实上，海水的同位素组分并非到处都一样。在局部海区及滨岸地区，由于蒸发与降水作用的差异，以及淡水注入等原因，$\delta^{18}O$ 将有所变动。例如，当海水蒸发量大于降水量时，水体变咸，较轻的 ^{16}O 优先升腾到大气中，致使海水中 ^{18}O 相对富集，$\delta^{18}O$ 相应增高，据对红海现代海水测定，盐度升高 1‰，$\delta^{18}O$ 应增加 0.29‰，在卤水中甚至可达 6‰。此外，现代大洋的不同水体在同位素成分上也有差别，如格陵兰附近的北大西洋表层水因受淡水影响，盐度和氧同位素都偏低，在其盐度为 15‰处，$\delta^{18}O$ 值在 −1‰左右；来自挪威海的北大西洋深层水盐度正常，$\delta^{18}O$ 值在 0‰左右。但从总体上来说，在开放性的大洋环境中，由于大洋环流与调节作用，盐度的变动极微，引起同位素组分的变动甚小（仅 1‰的幅度），因而不是主要的影响因素。

在开放性的大洋中，还存在着另一个重要因素——冰期效应，在地质历史时期中可以造成大洋水体同位素成分的明显变动。在全球海水和大气相互交换的过程中，由于赤道地区的温度高，那里产生的水汽远比两极多，因而赤道的水汽有逐渐向极地迁移的趋势。据实测，海洋上空云层中 $\delta^{18}O = -13‰$。而从云层中降落的雨水 $\delta^{18}O$ 值却为 −3‰，表明云层中的 ^{18}O 通过水滴凝聚被排出，这样剩余的水蒸气在向大陆或向极地迁移的过程中，其 $\delta^{18}O$ 将变得越来越小，从 −13‰～−15‰、−17‰，极地积雪中 $\delta^{18}O$ 值甚至可达 −30‰。

因此，在冰期，由于高纬度地区大陆冰盖的扩展与增厚，通过大气的降雪从大洋中提取了大量的海水；相应地，将大量逸出的 ^{16}O 冻结在冰盖中，致使大洋水体中的 $\delta^{18}O$ 值明显升高。这样，大洋水的 $\delta^{18}O$ 值将随着大陆冰盖体积的增减而发生相应的波动：当 $\delta^{18}O$ 值向正值偏移时，意味着冰期的到来，向负值偏移代表着向间冰期的转化。这种冰期效应可以通过生物壳体在大洋地层中留下明显的记录。例如，上新世与更新世冰期发生以前，大洋水的 $\delta^{18}O$ 值为 −1‰，而进入冰期后可产生 +1.0‰的偏移值。而地中海地区冰期与间冰期之间的温差可达 11℃，其水体同位素的变化值却两倍于正常的大洋值，即

2.7‰。

由此可见，导致生物体 $\delta^{18}O$ 值变动的因素很多，包括温度、盐度、冰期效应及海平面升降等。其中冷暖周期的交替可以与浮游有孔虫及孢粉资料进行对比；冰盖的进退可与冰碛物的研究相互印证；而海平面的波动则可以与大陆滨海线进退的规程联系起来加以考虑。目前一般认为，当以 PDB 为标准时，底水温度变化 1℃时，相对于 $\delta^{18}O$ 值 0.26‰的变化；而 $\delta^{18}O$ 值 0.1‰的变化相对于盐度 0.2‰的变化或间冰期海平面 10 m 的变化。同位素测温的误差约在 ±0.1‰的范围内，对应于 ±0.5℃的温度变化。

生物在造壳过程中所吸取的氧同位素组分还受到生物自身的生长速率、新陈代谢、光合作用等多种生命效应的影响与干扰，即所谓“生物个体的分馏作用”。这样，各类生物吸收 ^{18}O 与 ^{16}O 的性能不一：有些生物体内 $\delta^{18}O$ 值与海水的氧同位素平衡，可用来指示古海洋环境；另一些生物体内 $\delta^{18}O$ 值变化不与海水同步变化，不能用作环境因素的示踪物。有孔虫与软体动物壳体的 $\delta^{18}O$ 值与海水基本保持平衡，而珊瑚与藻类一般不与海水保持同位素平衡。

Shackleton 与 Opdyke（1973）在 Emiliani 工作的基础上，根据所罗门海台的 V28－238 岩心有孔虫同位素的资料，将海古温度记录一直上溯距今 70 万年前。这期间计有 19 个同位素古温度期（氧同位素期）。

随后，Emiliani 与 Shackleton（1974）对比了太平洋、大西洋及加勒比海的氧同位素资料，综合成一条全球性的 70 万年以来氧同位素变动曲线；Imbrie（1985）综合出全球 80 万年以来的氧同位素变动曲线（图 12-4）。在 80 万年期间，清晰地显示出波长大体相同、近十万年的周期性变化；同时，$\delta^{18}O$ 值的振幅十分相近，具有相近的极大值与极小值。

四、黄土-古土壤

土壤中的 CO_2 浓度比大气中的要高得多，体积上达到 1%。结果，土壤水对于碳酸盐是过饱和的。在土壤中蒸发超过降水，形成土壤碳酸盐。土壤碳酸盐形成与土壤水处于平衡，并在土壤碳酸盐与当地的大气降水间的 $\delta^{18}O$ 存在强相关性，尽管土壤碳酸盐趋于比碳酸盐-水分馏预计的要更富集大约 5‰。土壤碳酸盐更重的原因有两个：首先，土壤水相对于大气降水富集 ^{18}O 是由于同位素上的轻水分子优先蒸发；第二，在更湿、更冷的季节降落的雨（或雪）比在温暖季节期间的更易于径流掉。考虑这些因素，土壤碳酸盐的同位素组成可作古气候指示体。

黄土－古土壤中的碳酸盐实际上是自生碳酸盐（或次生碳酸盐）和原生碳酸盐（或碎屑碳酸盐）的混合物，前者是成土过程中形成的，后者是与黄土－古土壤母质一起从源区搬运而来的。先前的研究认为黄土结核中自生的碳酸盐是在同位素平衡条件下形成的，根据其氧同位素组成能够估算碳酸盐形成时的古温度；黄土－古土壤碳酸盐同位素组成与自生碳酸盐和原生碳酸盐比率有关。碳酸盐在与环境同位素平衡条件下形成时，其同位素组成主要取决于碳酸盐形成介质的同位素丰度和温度，即：碳酸盐同位素组成能够反映它形成时的环境。由于原生碳酸盐与黄土或古土壤形成的环境同位素不平衡，而与环境同位素平衡的仅是自生碳酸盐。

黄土－古土壤碳酸盐中自生碳酸盐同位素组成根据下列方程求出：

$$\delta_m = f\delta_p + (1-f)\delta_a \qquad (12-10)$$

式中：δ_m、δ_p 和 δ_a 分别表示黄土－古土壤总碳酸盐、原生碳酸盐和自生碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值；f 表示原生碳酸盐占总碳酸盐的分数。

原生碳酸盐在黄土－古土壤碳酸盐中的比例是较小的，一般为10%，且随碳酸盐含量降低而减小，而在古土壤中几乎不存在原生碳酸盐。因为黄土－古土壤母质是大陆沉积物的均匀混合物，因此原生碳酸盐的同位素组成应该是一致的。如果原生碳酸盐同位素组成与古碳酸盐同位素平均组成（$\delta^{18}O=-5‰$）一致，则黄土－古土壤碳酸盐与其自生碳酸盐同位素组成之间的差异（$\Delta_{m-a}=\delta_m-\delta_a$），根据原生碳酸盐分数 f 与碳酸盐总量之间的关系，以及黄土层中黄土－古土壤碳酸盐同位素组成，可计算出 Δ_{m-a}。而这种差异在古土壤中是不存在的。因此，黄土－古土壤碳酸盐同位素组成基本上代表了自生碳酸盐同位素组成。$\delta^{18}O$ 值在剖面上的变化是由自生碳酸盐同位素组成变化所引起的，是环境变化的结果。

现代土壤碳酸盐氧同位素 $\delta^{18}O$ 值较好地与当地大气降水氧同位素 $\delta^{18}O$ 值正相关。当介质溶液（水）^{18}O 含量不变时，在5～25℃范围内，温度每上升1℃时，碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值减少约为0.25‰。大气降水 $\delta^{18}O$ 值与当地年平均温度呈正比，所以黄土－古土壤碳酸盐同位素组成在剖面中变化不仅是大气降水氧同位素组成随时间变化的反映，同时也是温度随时间变化的反映。在气候温暖的条件下形成碳酸盐将具有较高的 $\delta^{18}O$ 值。

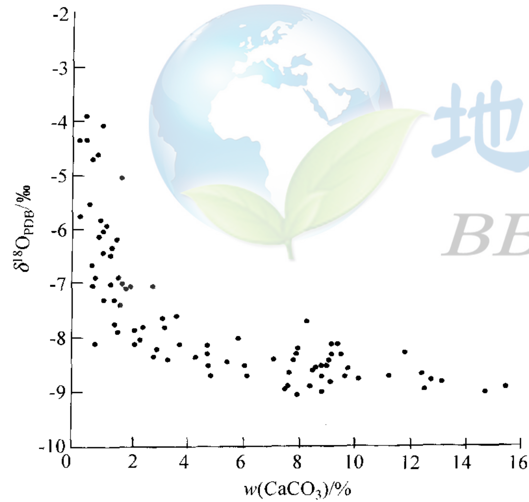


图12-9　宝鸡黄土-古土壤中碳酸盐与氧同位素组成的关系
（据杨忠芳等，1999）

黄土－古土壤序列中碳酸盐的含量已经被用作重建第四纪环境演变。图12-9显示了黄土－古土壤碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值明显地随碳酸盐含量增加而降低。这说明它们同时受环境因素控制。土壤碳酸盐形成于干旱－半干旱湿润的气候条件下，一般说来，它出现于pH≥7的土壤中。土壤碳酸盐的含量与当地年降水量有关，自生碳酸盐在年降水量小于750mm地区的土壤中是常见的，而在年降水量大于1000 mm地区的土壤中是少有的。现今黄土高原的气候与东亚季风有关，在夏季来自于太平洋的季风较强时，降水量增加；在冬季来自于西伯利亚的季风较强时，降水量减小。黄土高原古季风的变迁已从黄土－古土壤磁化率的记录中有所认识。所以，黄土－古土壤中碳酸盐含量和 $\delta^{18}O$ 值的关系说明黄土－古土壤碳酸盐氧同位素组成在剖面中变化主要是古季风变化的记录，在夏季风强盛时形成的黄土－古土壤碳酸盐将有较高的 $\delta^{18}O$ 值。

黄土、古土壤在地层中的交替出现是气候冷暖旋回的反映。但利用黄土－古土壤系列重建第四纪古气候，一个重要的前提是黄土地层必须连续。

对中国黄土典型出露区的黄土剖面（陕北黄土高原的洛川剖面、西峰剖面；山西高原的午城剖面、离石剖面；关中盆地的宝鸡剖面、西安剖面、渭南剖面；陇西高原的兰州九州台剖面、白草塬剖面）所进行的土壤地层及年代学研究表明：中国黄土的底界年龄约为

距今 2.5 Ma，且黄土沉积连续，自距今 2.5 Ma 以来沉积的中国黄土中有 37 个土壤地层单位。

冷期时，黄土高原以接受黄土堆积为主，黄土的风化微弱。暖期时黄土高原以接受地表风化为主，或以冷期时堆积的黄土为母质，形成一定类型的古土壤。

Kukal（1970）首先将中欧黄土地层与深海沉积对比。欧洲黄土主要分布区都处在冰川前沿的外围，那里的地层未受冰川进退的破坏。黄土是冰期干冷条件的产物；而黄土地层中所夹的古土壤是在间冰期阶段形成的。中欧间冰期的气候类似于现代，或比现代温暖、潮湿，在落叶阔叶林分布范围内发育了次生棕壤型土壤。这样在适合的沉积盆地内，冰期－间冰期旋回为反复交替的黄土和森林土壤记录。因为中欧黄土带的分布范围较窄，其中所栖息的动物群不能像海洋生物那样在冰期－间冰期更替的过程中出现南北迁移，黄土地层中特征性的腹足类化石组合只是表现为交替地出现和消失。另外，欧洲某些地区的黄土与流经古冰川作用区的河流阶地有关。

黄土研究的结果表明，欧洲第四纪气候与深海沉积的气候记录相似，具多变性。更新世期间，间冰期有近 20 个之多。有迹象表明，老的冰期－间冰期旋回，其详细的气候发展过程比最新旋回的过程更为复杂。由此可以推算出更新世时期的次级旋回可达上百个。

由中欧黄土地层与深海沉积的对比中获知，两者气候冷暖变化曲线非常吻合，深海沉积中最近的 5 个氧同位素期在黄土中同样出现。尤其微妙的是，第 5 期中的 3 个亚旋回在黄土的岩性和蜗牛的组合中也有体现，而且两曲线的趋势也相当一致，暖期出现于每一旋回的开始，然后逐渐变冷，冷期是旋回的结束，并迅速转暖，随之下一个旋回到来。

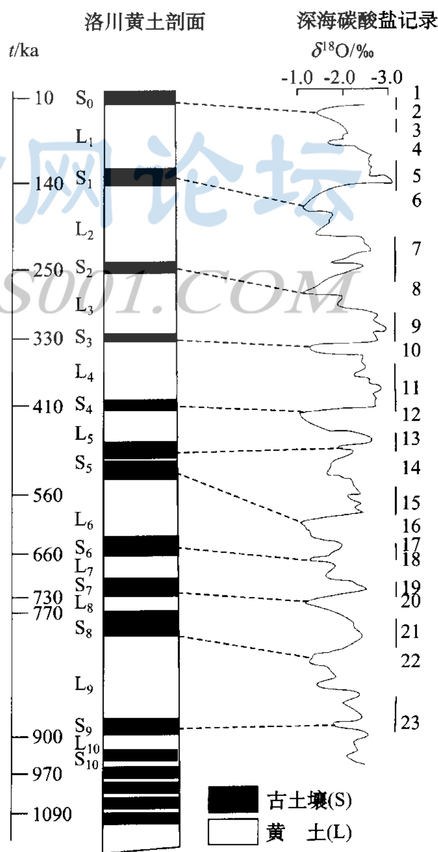


图 12-10　中国洛川黄土-古土壤序列与深海氧同位素记录对比

（据杨忠芳等，1999）

在我国黄土地层中，陕西洛川剖面是出露较完整、研究程度较高的一个标准黄土剖面。剖面厚 130 m，自下而上分为午城黄土（早更新世）、离石黄土（中更新世）和马兰黄土（晚更新世）。刘东生（1985）在对比黄土与深海沉积物的工作中分析了洛川剖面的平均粒径（ϕ_M）、$CaCO_3$ 含量、Fe_2O_3/FeO 比值（质量分数之比）和磁化率。一般来说，平均粒径较粗反映搬运营力（风）较强，气候干燥。$CaCO_3$含量高反映比较干冷的环境（否则可溶的 $CaCO_3$ 将被渗滤水带走）。Fe_2O_3/FeO 比值低也反映了干冷的环境（在湿热气候中，铁多以 Fe_2O_3 存在）。因此，粗的平均粒径、高的 $CaCO_3$含量、低的 Fe_2O_3/FeO 比值和低的磁化率均指示干冷的气候环境（沙漠和草原）。在洛川剖面中，$CaCO_3$ 含量、Fe_2O_3/FeO 比值、

磁化率等均呈现基本同步的变化，反映干冷的黄土期与湿暖的成壤期之间的反复更替。将洛川剖面古气候波动曲线与深海柱状样 V28－239 进行对比，发现两者吻合得很好。

其中，黄土层 L_1（马兰黄土）可与氧同位素曲线中 2、3、4 期相对应，古土壤层 S_1 可与氧同位素第 5 期相对比，成因复杂的古土壤层 S_5 则可与 13、14、15 相联系（图 12-10）。陆上黄土与深海沉积记录的对应关系表明：中国黄土所揭示的第四纪气候变动具有普遍意义，亚洲东部地区在第四纪也经历过极其频繁的干冷与暖湿交替的气候旋回，从而，为研究我国及邻近东亚地区的海面升降、地貌发育、冰川进退以及动植物演化和人类发展史，提供了新的途径。

第四节　岩浆系统中的氢、氧同位素

地幔是地壳岩石/矿物演化的起始点，同时在岩浆产生与演化过程中随着结晶或熔融程度的不同、与围岩相互作用最终将导致岩浆作用的最终产物在同位素组成上发生改变。

一、地幔氢、氧同位素组成

（一）氧

评估地幔的氧同位素组成，尤其是氧同位素组成可能变化的程度已证明比预期的更困难。方法之一是使用玄武岩作为地幔样品的代表。部分熔融过程中发生的同位素分馏是小的，因此玄武岩的氧同位素组成应类似于其地幔源。然而，岩浆与地壳岩石的同化与风化过程中的氧同位素交换使情况变得复杂。另一个方法是使用直接的地幔样品，如玄武岩中偶尔见到的包体。然而，包体比玄武岩要稀少得多。

图 12-11 说明了由 Mattey 等（1994）使用激光氟化技术分析的 76 个橄榄岩包体中橄榄石与单斜辉石的氧同位素组成。观察到的总值范围仅为预期单个分析误差的两倍，表明地幔在其同位素组成上相当均一。在共存的橄榄石与单斜辉石间的差别平均大约为 0.5‰，与地幔温度下该矿物间的预期分馏是一致的。Mattey 等估计这些样品的总组成大约为＋5.5‰。

图 12-12 说明了由 4 个不同群的玄武岩的 $\delta^{18}O$ 分布。为了避免风化问题，Harmon 和

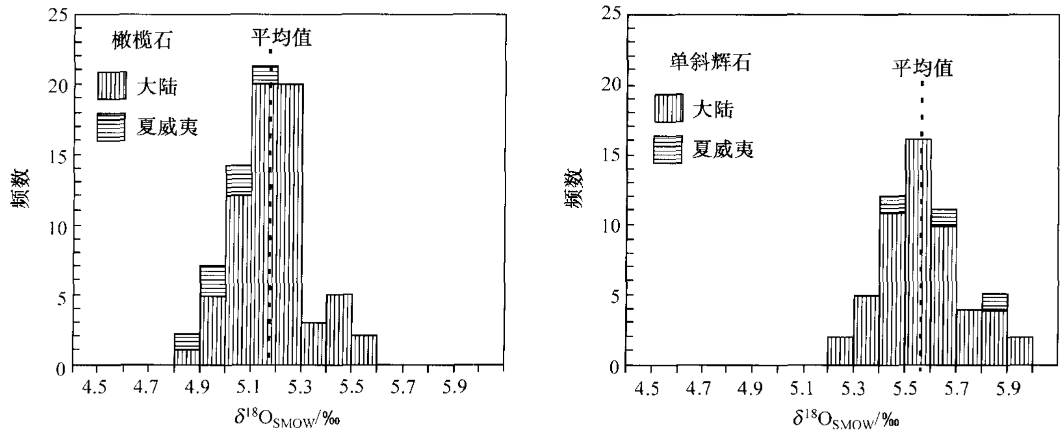


图 12-11　地幔橄榄岩包体中橄榄石、单斜辉石氧同位素组成范围
（据 White，2000）

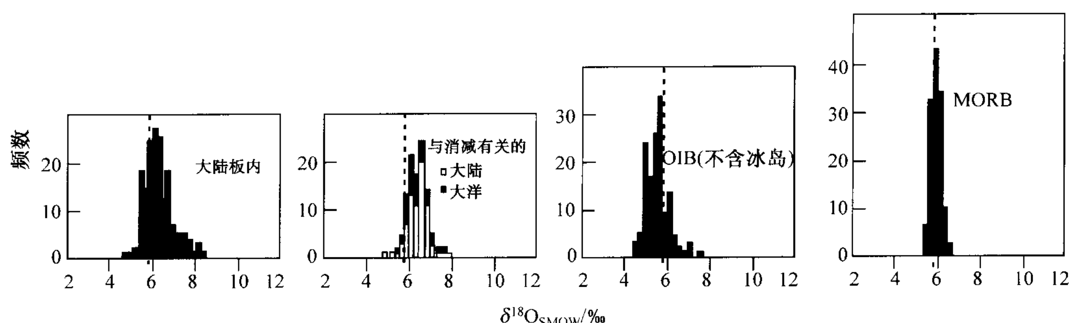


图 12-12　年轻的新鲜玄武岩的氧同位素组成

（据 White，2000）

图中虚线为 MORB 的平均值（+5.7‰）

Hoefs（1995）仅选择洋底玄武质玻璃与含水小于 0.75%，或其喷发历史已知的玄武岩。

MORB 的平均 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 +5.7%，围绕此平均值变化相当小。因此，亏损上地幔看起来是相当均一的氧源。MORB 中的观察到的均一性与地幔来源的包体中所观察到的是一致的。两群平均值之间小的差别（0.2‰）可能较好地反映部分熔融过程中发生的分馏。

其他群比 MORB 或橄榄岩包体表现出明显更大的不均一性。洋岛玄武岩，一般认为它代表地幔柱，具有与橄榄岩包体一致的平均值，但变化更大。与消减有关的玄武岩（即岛弧玄武岩与大陆玄武岩）具更正的 $\delta^{18}O$ 值，类似于大陆板内火山岩。

究竟这些群中的变化性是反映地幔的不均一性、熔融过程、同化或仅仅是风化还不清楚。夏威夷是玄武岩与包体都有高质量数据的一点，可以进行对比。夏威夷玄武岩与夏威夷包体中的橄榄石具比其他地方同类物质具较低的 $\delta^{18}O$ 值。这至少表明大洋玄武岩中的变化部分反映了地幔不均一。然而，需要其他的研究来确定其含义。

（二）氢

地幔氢、碳、氮和硫同位素组成的估计更成问题，它们是挥发性元素，且在地幔物质中以低的浓度存在。它们在喷发过程中部分或全部分配到岩浆气相中。除非在深的洋底喷发，否则这种气相均被丢失。并且 C、N、S 有几个氧化态，同位素分馏发生于这些元素形成的各种组分间（如 CO_2、CO、CH_4、H_2、H_2O）。这便提出两个问题：第一，在脱气过程中，即使是在岩浆温度下可发生明显的分馏；第二，由于气相的丢失，这些元素的浓度低。其他的问题中是它们的同位素比值易受到污染的扰动。因此，火成岩中这些元素的同位素组成并不一定反映岩浆或其地幔源的组成。

氢主要以水的形式存在，但也以 H_2、H_2S 与 CH_4 的形式存在，可在脱气过程中从岩浆中丢失。然而，在大洋 1000 m 或更深处喷发的玄武岩保持其大部分溶解水。因此，洋中脊玄武岩与喷发于海山上的玄武岩是地幔氢同位素组成与丰度的重要信息源。

如图 12-13 所示，MORB 具平均 −67.5‰的 δD_{SMOW} 与 ±14‰的标准偏差。这种变化多少反映了脱气与过程中的分馏及污染情况还不清楚。Kyser（1986）提出地幔氢同位素上是 δD_{SMOW} 为 −80‰ 的均一值。他认为 MORB 一般较重的同位素组成反映了 H_2O 的丢

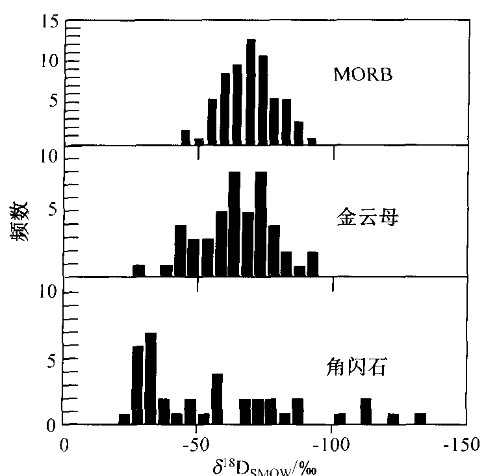


图 12-13　MORB（洋中脊玄武岩）与地幔金云母、角闪石的氢同位素组成范围（据 White，2000）

失与其他过程。其他人，如 Chaussidon 等（1991），观察到在 δD 与 Sr 和 Nd 同位素比值间的相关并提出这些是地幔氢同位素不均一的清楚证据。Chaussidon 等提出亏损上地幔的 δD 值大约为 -55‰。

首次尝试估计地幔物质氢同位素组成的是 Sheppard 与 Epstein（1970），他们分析包体中的含水矿物并得出地幔 δD 是变化的结论。从那以后，这些物质的大量研究一直在进行着。如图 12-13 所示，金云母的 δD 一般类似于 MORB 的，尽管较重的值也出现。角闪石的 δD 具变化要大得多并且平均具有较重的氢。水与金云母的分馏在 800～1000℃ 的温度范围内接近 0，而水与角闪石间的分馏大约为 -15‰。然而，平衡分馏本身不能解释角闪石的变化或金云母与角闪石间的平均 δD 的差别。包含瑞利分馏的复杂过程可能涉及到地幔角闪石的形成中。与金云母相比，这也与角闪石更可变的水含量是一致的。包体的 δD 上也存在大尺度不均一性证据。如，Deloule 等（1991）发现法国中央地块中的玄武岩中包体的角闪石 δD 系统具较高的值（-59‰～-28‰），而来自夏威夷的具有非常低的值（-125‰）。相反的极端值，Deloule 等在单个晶体内部也观察到了同位素的不均一性，它们将其归结为与岩浆或流体的不完全平衡。

二、结晶岩浆中的稳定同位素

由岩浆结晶作用产生的稳定同位素组成的变化取决于结晶作用进行的方式。一般是在最简单与最不可能的情况下平衡结晶。在这种情况下，结晶矿物与熔体保持同位素平衡直至结晶作用完成。结晶作用过程中的任一阶段，某矿物与熔体的同位素组成与分馏因子（α）有关。结晶作用一完成，岩石将具与初始熔体初始状态完全相同的同位素组成。在结晶作用过程中，任一时间，残余熔体中的同位素比值与原始同位素比值的关系是

$$\frac{R_l}{R_0} = \frac{1}{f + \alpha(1 - f)}; \qquad \alpha \equiv \frac{R_s}{R_l} \qquad (12-11)$$

式中：R_l 是液相中的比值；R_s 是固相中的同位素比值；R_0 是原始岩浆的同位素比值；f 是剩余岩浆的分数。该方程很容易由质量平衡、α 的定义及岩浆中 O 浓度等于晶体中的假设推导出来；假设在大约 10‰的范围内有效。对方程（12-11）更方便地用 δ 来表示：

$$\Delta = \delta_{melt} - \delta_0 \cong \left[\frac{1}{f + \alpha(1 - f)} - 1\right] \times 1000 \qquad (12-12)$$

式中：δ_{melt}为 $1-f$ 部分结晶后岩浆的值；δ_0 是原始岩浆的值。

对于硅酸盐，α 不可能远远小于 0.998（即：$\Delta = \delta^{18}O_{xtals} - \delta^{18}O_{melt} \geq -2$）。对于 $\alpha = 0.999$，即在 99% 结晶后，剩余岩浆中的同位素比值将仅变化 1‰。

分离结晶作用的处理类似于瑞利蒸馏。确实，都由相同的方程描述：

$$\Delta = 1000(f^{\alpha-1} - 1) \quad (12-13)$$

这些过程的关键是反应产物（蒸馏中是蒸汽相，结晶过程中是晶体相）仅与原始相瞬间平衡。一旦产生，便失去进一步与原始相平衡的机会而分离出来。此过程在火成岩中产生同位素变化上更有效，但其效应是有限的，因为 α 一般并不与 1 相差很多。图 12-14 说明各 Δ 值（$\approx 1000(\alpha-1)$）经历分离结晶，熔体同位素组成上计算的变化。实际上，在结晶过程中 Δ 将变化，因为①温度的变化、②矿物结晶的变化、③液相成分的变化。这种变化一般意味着有效 Δ 随着结晶作用的进行将增加。我们可预期熔体中结晶的非硅酸盐，如磁铁矿，与低温结晶的熔体，如流纹岩具最高的同位素分馏；结晶于最高温度下的熔体，如玄武岩具最小的分馏。

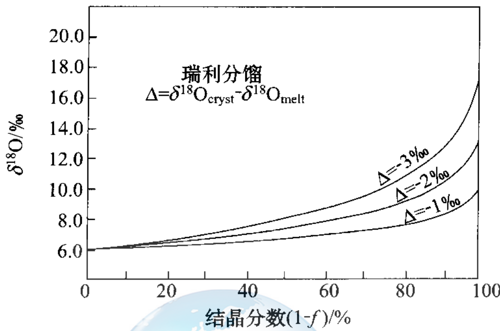


图 12-14　瑞利分馏结晶过程中氧同位素组成与结晶程度的关系

（据 White，2000）

假定原始岩浆的 $\delta^{18}O=6‰$

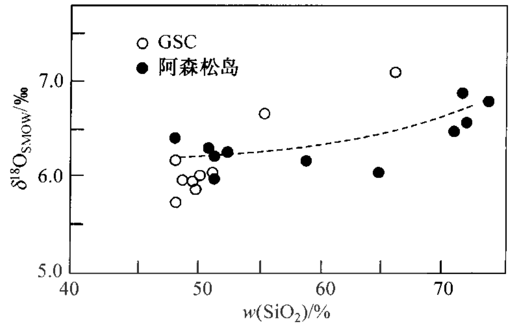


图 12-15　拉斑玄武岩与碱性玄武岩氧同位素组成与 SiO_2 含量的关系

（据 White，2000）

GSC—Galapagose 扩张中心上的拉斑玄武岩；阿森松岛—碱性玄武岩套

图 12-15 说明了两套岩石中观察到的 $\delta^{18}O$ 是温度的函数：一套来自 Galapagose 扩张中心上发展的裂谷，另一个来自阿森松岛。在 Galapagose，在最大分异与最小分异的岩石间 $\delta^{18}O$ 上有大约 1.3‰的净变化；而在阿森松岩套中仅 0.5‰的净变化。这些及其他岩套表明有效 Δ 一般较小，在 0.1‰～0.3‰的级次上。与此相一致的是橄榄岩与 MORB 中 $\delta^{18}O$ 的类似性，它说明熔融过程中一般的分馏 0.2‰或更小。

我们可概括氧同位素分馏的温度依赖性为：低温（即地表的环境温度到热液系统温度 300～400℃），氧同位素比值由化学过程而改变。改变的量可用来指示过程的性质，并且，在平衡条件下指示过程发生的温度。高温（地球内部或岩浆温度），氧同位素比值受化学过程的影响最小，并与放射成因同位素一样可起着示踪体作用。

这种概括导出一句名言：氧同位素组成明显不同于原始值（6‰）的火成岩必定或者受到低温过程影响，或者必定含有曾经存在于地壳中的组分（Taylor & Sheppard，1986）。

三、分离结晶与同化混染过程

因为地幔来源岩浆的氧同位素比值合理均一（$(5.6\pm1)‰$），并且一般不同于地表与水处于平衡的岩石，氧同位素在识别与研究由侵入岩浆引起的围岩同化作用是一种有用的工具。我们可考虑此过程为两组分间的简单混合：岩浆与围岩。实际上，至少总是三组分

的问题，包括围岩、岩浆与岩浆中的矿物结晶。岩浆基本上从不会过热，因此要熔融与同化围岩的热仅能来自岩浆结晶的潜热。大约 1 $kJ \cdot g^{-1}$将岩石从 150℃加热到 1150℃，另外 300 $J \cdot g^{-1}$来将它熔融。如果结晶潜热是 400 $J \cdot g^{-1}$，3.25 g 岩浆的结晶才能同化 1 g 围岩。由于简单传导至地表丢失一些热，可得出结晶的量肯定大于同化的量（极限情况是在地壳深部岩石处于熔融点开始同化才能发生结晶质量等于同化的质量）。经历了分离结晶与同化作用（AFC），熔体同位素组成上的变化由下式给出：

$$\delta_m - \delta_0 = ([\delta_a - \delta_0] + \Delta \times R)\{1 - f^{\left(\frac{1}{R-1}\right)}\} \tag{12-14}$$

式中：R 是结晶物质与同化物质的质量比；Δ 是岩浆与晶体间同位素比值的差（$\delta_{magma} - \delta_{crystal}$），$f$ 是残余熔体的分数，δ_m 是岩浆的 $\delta^{18}O$，δ_0 是岩浆初始的 $\delta^{18}O$，δ_a 是被同化物质的 $\delta^{18}O$。假定在晶体、岩浆、同化物质中的氧含量是相同的。该方程在 $R=1$ 时不成立，但如上讨论，R 一般明显大于 1。图 12-16 说明了初始 $\delta^{18}O = 5.7‰$的岩浆随结晶与同化作用的进行其 $\delta^{18}O$ 的变化。

将稳定同位素与放射成因同位素比值相结合提供检查同化作用的更有力的工具。

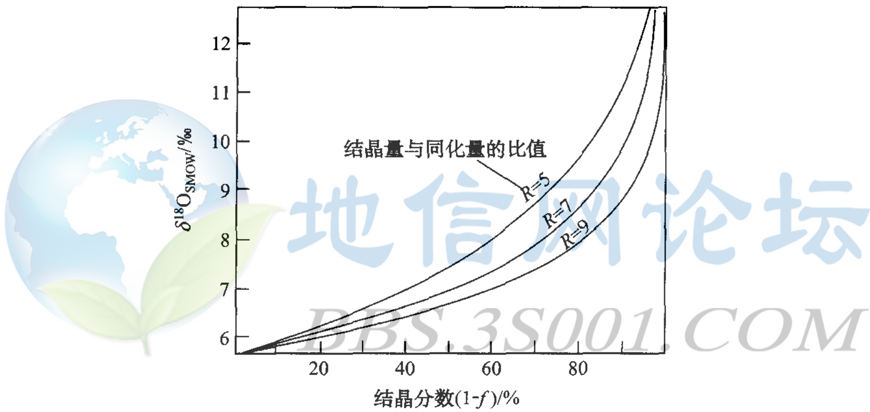


图 12-16　同化与分离结晶作用过程中氧同位素随结晶分数的变化关系

（据 White，2000）

围岩的 $\delta^{18}O = 19‰$，初始岩浆 $\delta^{18}O = 5.7‰$

第十三章　碳同位素地球化学

碳的原子序数为 6，相对原子量为 12.011。自然界碳有三个同位素，分别是^{12}C、^{13}C、^{14}C，其中以^{12}C为主，相对丰度为 98.89%；^{13}C 占 1.11%；^{14}C 是宇宙成因放射性核素，含量极低。碳同位素在研究气候变迁、石油与天然气的成因中具有重要的意义。

第一节　碳同位素分馏

一、碳同位素平衡分馏

在各种碳的化合物中碳同位素平衡分馏常数的实验测定非常少，尤其是在 50℃ 以上的温度范围内。多数的平衡分馏常数是通过理论计算得到的（郑淑蕙等，1986）。计算结果表明各种碳化物达到平衡时的同位素分馏，其 $\delta^{13}C$ 增加的顺序是（$T \leqslant 500K$）：



$$CO < CH_4 < C（石墨）< C（金刚石）< CO_2 < CO_3^{2-}$$

其规律与硫同位素类似，价态愈高的愈富集重同位素。表 13-1 是一些含碳化合物相对于 CO_2 的平衡分馏方程。

表 13-1　含碳化合物与 CO_2 间的平衡分馏方程*

化合物	A	B	C	D	适用温度（℃）
$CaMg(CO_3)_2$	-8.914	8.737	-18.11	8.44	≤600
$CaCO_3$	-8.914	8.557	-18.11	8.27	≤600
HCO_3^-	0	-2.160	20.16	-35.7	≤290
CO_3^{2-}	-8.361	8.196	17.66	6.14	≤100
H_2CO_3	0	0	0	0	≤380
CH_4	4.194	-5.210	-3.93	4.36	≤700
CO	0	-2.84	-17.56	9.1	≤330
C（石墨）	-6.637	6.291	-22.89	9.32	≤700

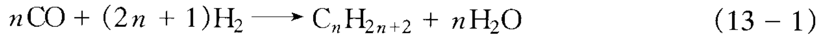
（据郑淑蕙等，1986）

* 平衡分馏方程为：$1000\ln\alpha_{i-CO_2} = \frac{A}{T^3}\times10^8 + \frac{B}{T^2}\times10^6 + \frac{C}{T}\times10^3 + D$，温度（$T$）单位为 K。

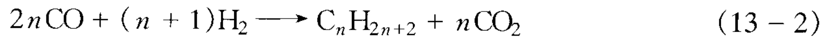
在 CO_2（g）-H_2CO_3（l）-HCO_3^--$CaCO_3$ 体系中，实验表明，当碳达到同位素平衡时，CO_2 与 H_2CO_3 在常温下的碳同位素分馏非常小。造成碳同位素分馏最大的一步反应是在 $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$。在自然界中，正常海水的 pH 值为 8.5，海水中的 HCO_3^- 离子占全部碳的 99%；淡水的 pH 值一般在 5～7 的范围内，含碳组分主要为 H_2CO_3。因此，一般海水比淡水富集^{13}C。

二、碳同位素的动力学分馏

碳质球粒陨石中大部分碳是以有机物的形式存在，少量的（3%～5%）以碳酸盐（如(Mg，Fe）CO_3、（Mg，Ca）CO_3）的形式存在。有机物中的碳其 $\delta^{13}C$ 通常在 －15‰～－17‰之间，而碳酸盐中的其 $\delta^{13}C$ 大约为＋70‰。这种异常的分馏现象在地球物质中没有发现过。实验表明，可能是 CO、NH_3 和 H_2 等星云物质在铁、镍或磁铁矿催化下进行的 Fisher-Tropsch 反应产生 CO_2 和其他有机物，其反应为



$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \qquad (13-1)$$



$$2nCO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2 \qquad (13-2)$$

模拟实验表明，在钴催化剂存在时，CO 与 H_2 在 1 大气压、(400±10）K 下，合成产生的 CO_2 和有机物中的 $\delta^{13}C$ 差值可达 74‰。

光合作用过程中的 C_3、C_4、CAM 循环产生的碳同位素的动力学分馏，C_3 循环在 CO_2 与植物总碳（C_T）间的分馏系数 $\alpha_{CO_2\text{-}C_T}$ 为 1.026，C_4 循环的分馏系数为 1.013。

甲烷是煤和石油等资源的重要组分，在其形成和演化过程中碳同位素的分馏作用非常显著。有机物为厌氧菌还原生成甲烷的过程，实验表明：Methanobacterium strain M.O.H. 菌的还原作用与自然界观察到的分馏比较一致，所形成的 CH_4 具非常低的 $\delta^{13}C$ 值，其分馏系数 $\alpha_{CO_2\text{-}CH_4}=1.061\pm0.002$。

高温下有机物的裂解是甲烷形成的另一重要形成过程，由正十八烷（$C_{18}H_{38}$）作为初始物质，在 400℃、500℃进行裂解，实验结果表明开始放出的甲烷的 $\delta^{13}C$ 值是最低的，随着反应的进行，甲烷的 $\delta^{13}C$ 值逐渐增加，两温度下 $\Delta_{CH_4\text{-}C_{18}H_{38}}$ 分别为－27.9‰和－25.4‰。

某些细菌能将甲烷氧化为二氧化碳，在氧化过程中，先作用的甲烷富含 ^{12}C，剩余的甲烷中 ^{13}C 逐渐增高。实验表明，此过程中生成的二氧化碳其 $\delta^{13}C$ 比甲烷的更低，与平衡分馏的情况正好相反，并且较高温度下的分馏程度较大。

实验结果表明甲烷形成后在运移过程中产生的同位素分馏是有限的，1 大气压下气相甲烷与甲烷-水之间的分馏系数仅 1.00033。

第二节　天然物质的碳同位素组成

一、地幔岩石及陨石的碳同位素组成

玄武岩中的大部分碳是以 CO_2 的形式存在，它在玄武岩液相中具有限的溶解度。结果，玄武岩在其喷发前就开始出溶 CO_2。因此，实际上每一个玄武岩，包括喷发于洋中脊的，已丢失了一些碳，且大陆玄武岩实际丢失了所有碳（及多数其他挥发分）。因此，仅喷发于几千米深的水下玄武岩是确定地幔碳同位素组成的有用样品，因此玄武质岩石的数据实际仅限于 MORB 与从海山及 Kilauea 的东裂谷带所采回的样品。地幔碳同位素组成的问题由分馏与污染而进一步复杂化。在玄武岩中溶解的 CO_2 与气相间的分馏大约是 4‰，^{13}C 富集于气相中。碳酸岩与金刚石提供了另一种并且一般是最好的地幔碳样品，但它们的产出极为有限。

MORB 的平均 $\delta^{13}C$ 为－6.5‰（图 13-1），但多数富 CO_2 的 MORB 样品的 $\delta^{13}C$ 大约

为 $-4‰$。因为它们脱气最少，认为它们最好代表亏损地幔的同位素组成（Javoy 和 Pineau，1991）。碳酸岩具平均近 $-4‰$ 的 $\delta^{13}C$值。洋岛玄武岩在足够水深下喷发而保存气泡中的一些 CO_2，看起来具类似的成分。消减带火山作用与弧后盆地玄武岩中释放的气体，它们在消减带后喷发并且地球化学上类似于岛弧玄武岩，具明显较轻的碳（低的 $\delta^{13}C$），尽管多数 $\delta^{13}C$ 值在 $-2‰\sim-4‰$的范围内，可与多数富气 MORB 相对比。地幔透辉石中的碳（单斜辉石）看起来平均同位素上是较轻的，并且其意义还不明确。

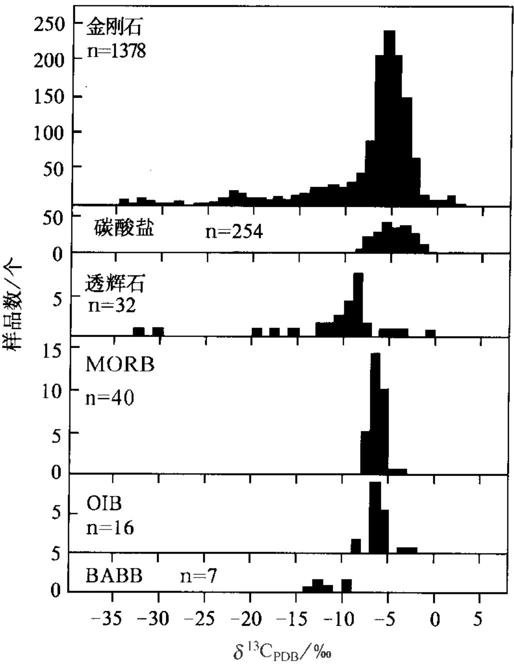


图 13-1　幔源物质的碳同位素组成
（据 White，2000）
BABB—弧后盆地玄武岩；OIB—洋岛玄武岩；MORB—洋中脊玄武岩

金刚石表现出碳同位素组成变化范围大。多数金刚石的 $\delta^{13}C$ 在 $-2‰\sim-8‰$的范围内，因此类似于 MORB。然而，一些金刚石具轻得多的碳。根据它们所含的包体，金刚石可分为橄榄岩质与榴辉岩质。多数橄榄岩质金刚石的 $\delta^{13}C$ 接近 $-5‰$，而榴辉岩质的金刚石其同位素组成上的变化要大得多。尽管不是所有的，但多数 $\delta^{13}C$ 非常负的是榴辉岩质的。许多金刚石同位素组成上呈带状，表明它们是在几个阶段中生长的。

已有三个假说来解释金刚石中的同位素不均一性：①原始不均一、②分馏效应、③地球表面有机碳的循环进入到地幔中。有许多理由表明原始不均一是不可能的。其中之一是其他物质，如 MORB，缺少非常负的 $\delta^{13}C$；其他元素的同位素组成也缺少原始不均一的证据。Boyd 与 Pillinger（1994）提出因为金刚石动力学上缓慢（地表看它们的稳定性，热力学上远离平衡），在其生长过程中可能没有达到平衡。因此，由于动力学效应可出现大的分馏。然而，这些动力学分馏还没有得到说明，并且在地幔温度下这种分馏的程度（20%左右）也令人惊讶。

另一方面，几个证据支持一些金刚石中的轻碳同位素是地球表面的有机碳来源。首先，这些金刚石主要是榴辉岩组合，而榴辉岩是玄武岩的高压产物。洋壳的消减将大量的玄武岩连续带进地幔。一些榴辉岩包体中观察到的氧同位素不均一性说明这些榴辉岩确实代表消减的洋壳。第二，轻同位素金刚石的氮同位素组成相对于其他地幔物质中的氮也属异常，类似于沉积岩中的氮。

陨石中还原性碳的 $\delta^{13}C$ 在 $-6‰\sim-25‰$之间，通常为 $-15‰\sim-17‰$；碳酸盐的 $\delta^{13}C$平均为 60‰。月岩中还原性碳的 $\delta^{13}C$ 平均值为 $-24‰$。

二、地壳岩石的碳同位素组成

沉积岩的研究结果主要集中在海相碳酸盐上，$\delta^{13}C$ 平均值为 0，但是随着地质时代的不同，在剖面上可能存变化趋势与突变点；其中还原性碳的 $\delta^{13}C$ 为 $-28‰$。非海相碳

酸盐的 $\delta^{13}C$ 平均为 -4‰，还原性碳的 $\delta^{13}C$ 为 -24‰。煤的 $\delta^{13}C$ 值平均为 -24‰，石油的 $\delta^{13}C$ 平均为 -25‰，天然气的 $\delta^{13}C$ 平均为 -40‰。

变质岩中的石墨的碳同位素组成变化较大，受变质温度等因素影响。变质岩中碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 平均为 -2‰。

火成岩中还原性碳的平均 $\delta^{13}C$ 为 -25‰，碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 平均为 -6‰。火山气体中的甲烷其 $\delta^{13}C$ 与火成岩中还原性碳类似，平均为 -25‰；二氧化碳的 $\delta^{13}C$ 平均值为 -4‰。

三、水圈、生物圈的碳同位素组成

湖水的 $\delta^{13}C$ 为 -8‰～-16‰，河水的 $\delta^{13}C$ 平均为 -10‰，海水的 $\delta^{13}C$ 为 0±2‰。

生物圈中水生植物较陆生植物富含 ^{13}C，且在水生植物中，海生植物较淡水湖生植物富 ^{13}C；沙漠地区的植物其碳同位素组成与海洋植物相同。多数陆生植物（动物）的 $\delta^{13}C$ 在 -34‰～-24‰之间；海生植物的 $\delta^{13}C$ 在 -23‰～-6‰之间，海洋动物碳酸盐介壳的 $\delta^{13}C$ 为 0。河、湖水生生物有机体的 $\delta^{13}C$ 是可变的，而碳酸盐介壳的 $\delta^{13}C$ 平均分别为 -12‰和 -5‰。

第三节　碳同位素地层学与古气候学

碳同位素地层学是当前地层学研究中最活跃、进展最迅速与引人注目的一个方向，主要是研究碳同位素在地质历史中的变化特征，尤其是地层分界上组成的变化，从而进行地层划分与对比，反过来可确定地层时代。其研究对象主要是海相碳酸盐及有孔虫与腕足类的化石壳体。树木年轮稳定及海洋碳酸盐壳体化石碳同位素分析，可用来获取新生代高分辨率的气候记录，在重建历史上的气候和环境方面发挥着重要作用，它们对于未来的气候变化、生态变化、水圈变化及某些灾害性变化的预测都具有重要的理论和实际运用价值。

一、碳同位素地层学

碳同位素地层学的主要要求是（陈锦石，1997）：

1）严格地选择适宜的地层剖面，这些剖面必须是连续的、无沉积间断；

2）剖面必须已有充分的古生物地层学研究基础，最好同时有磁性地层学、岩石地层学、同位素地质年代学资料，界线划分充分可靠；

3）剖面必须主要由海相碳酸盐组成，最好是海相灰岩；

4）剖面未受到过构造、岩浆与变质作用的影响或改造；

5）剖面中不含海相蒸发岩（石膏、盐岩）；

6）在分界线附近要缩小采样间距至 4～10 cm 一个样。

（一）前寒武系—寒武系界线

中国南方是世界前寒武系—寒武系分界地层最好的地区之一，前寒武系—寒武系界线定在中国云南晋宁梅树村昆阳磷矿层型剖面中渔户村组第 7 层之底。

对晋宁梅树村剖面前寒武系—寒武系分界在 A、B、C 三点进行了碳同位素地层学研究（于津生等，1997）。如图 13-2 表示 A、B 点剖面上碳同位素的变化。$\delta^{13}C$ 值在白云哨段顶部地层中全为负值，且变化不大，为 -0.4‰～-2.9‰。在 B 点附近的小剖面上，

$\delta^{13}C$在中谊村段第6层中由底部的−6.7‰向上逐渐变化−1.3‰，而后稳定在−2.1‰～−1.3‰之间。在C点附近的$\delta^{13}C$的变化如图13-3所示，在大海段上部为正值、八道湾段底部出现负值。

在四川峨眉麦地坪、湖北宜昌的前寒武系—寒武系也是界线层型参考剖面，并进行了碳同位素地层学研究，也证明了界线处存在碳同位素的突变。

摩洛哥南部安蒂－阿特拉斯山北坡的前寒武系—寒武系的碳同位素剖面上的变化如图13-4所示。由叠层石的研究确定前寒武系—寒武系的界线在酒红色岩组的顶部。还有一种划分认为界线在酒红色岩组的底部。从图13-4可知，剖面上$\delta^{13}C$出现两次突变，一次在下白云岩组的顶部，从+7‰变为−4‰；另一次是在上石灰岩组上部，从+2‰到0，变化幅度变小，这一突变位置是在最古老三叶虫化石层位之下不远处。

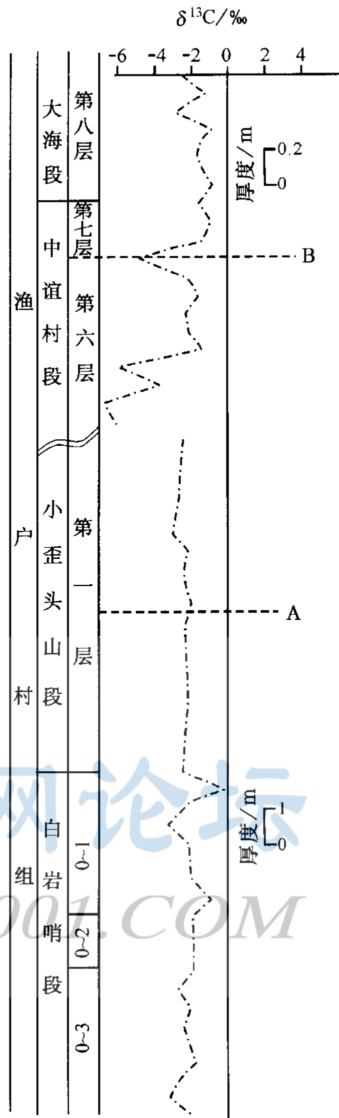


图13-2　云南晋宁梅树村前寒武系—寒武系界线剖面A、B点$\delta^{13}C$变化
（据陈锦石，1997）

已有的结果表明，不同地点的层型剖面碳同位素的对比不能完全对应。总体上表现出至少两次$\delta^{13}C$的突变，从上向下，第一次突变出现于古老三叶虫化石地层之下不远的层位上，出现于梅树村剖面C点大海段顶部与八道湾段底部；第二次突变出现于梅树村剖面的B点的中谊村段第七层底，相当于摩洛哥下白云岩组与酒红色岩组之间。

（二）寒武系—奥陶系界线

1985年国际寒武系—奥陶系界线工作组将中国吉林浑江大阳岔与加拿大纽芬兰寒武系—奥陶系两层型剖面并列为该界线候选剖面。

吉林浑江大阳岔剖面，以小阳桥剖面最佳，此处42 m厚的地层作了系统的碳同位素研究，特别是对第12、13、17和18各层尤其精细，因为寒武系—奥陶系的分界线极有可能就在此二段地层内，其$\delta^{13}C$值在剖面上变化的主要特点是：

1）整个剖面上，$\delta^{13}C$值的变化不大，为1.4‰～−0.7‰，变化幅度为2.1‰。

2）在剖面的底部，$\delta^{13}C$值以较大的正值开始，向上逐渐变小，至第12和13层变为最小，达到−0.7‰，而后返回到正值，直到结束。

3）古生物学上确定的界线均未发现$\delta^{13}C$值的突变。

（三）泥盆系—石炭系界线

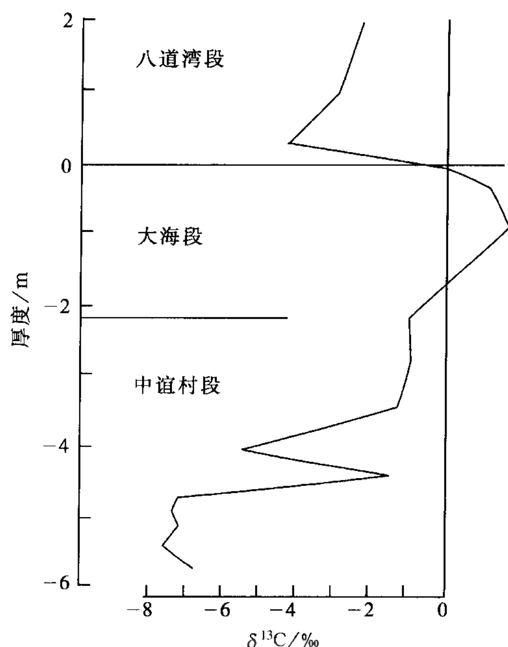


图 13-3　云南晋宁梅树村前寒武系—寒武系剖面 C 点 δ 13C 变化

（据陈锦石，1997）

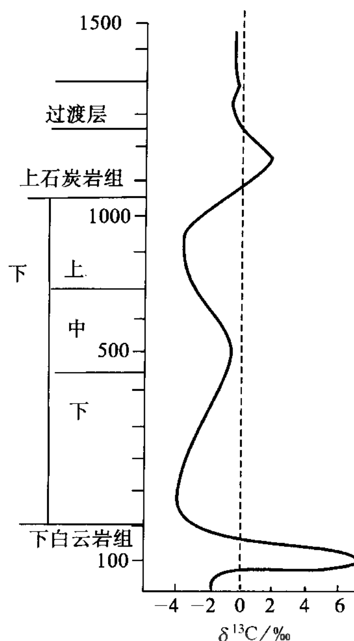


图 13-4　摩洛哥前寒武系—寒武系界线剖面的 δ 13C 值的变化

（据 White，2000）

中国的泥盆系—石炭系界线层型剖面在贵州长顺睦化、广西桂林南过村和广西黄茆作了大量、详细的古生物学研究。

贵州长顺睦化镇附近发育极好的泥盆系—石炭系分界地层，在大坡上及其他三点作了碳同位素的详细研究。大坡上剖面的地层划分与 $\delta^{13}C$ 值的变化如图 13-5A 所示。广西桂林南边村的泥盆系－石炭系分界地层分布于桂林市西北约 6 km 之南边村旁一小山包上，山腰剖面的地层及 $\delta^{13}C$ 值变化如图 13-5B 所示。

大坡上与桂林南边村剖面上，$\delta^{13}C$ 值平稳地通过界线，无突变现象。其他各剖面 $\delta^{13}C$ 值的变化与此二剖面很不一致，有 $\delta^{13}C$ 值的突变，但 $\delta^{13}C$ 值突变并不出现在泥盆系-石炭系的界线上，而是出现于下石炭统。岩性研究表明那些 $\delta^{13}C$ 值的突变是在灰岩中为正值，而在页岩中为负值。

（四）二叠系—三叠系界线

出露良好、连续沉积的海相二叠系—三叠系分界地层只在中国南部、克什米尔、巴基斯坦盐岭、亚美尼亚佐尔法、伊朗和东格陵兰。

中国南方海相二叠系—三叠系层型剖面以浙江长兴煤山剖面最佳。此外，陕西汉中梁山吴家坪和贵州遵义红边桥也是海相二叠系与三叠系分界地层发育较好的地区。这三个地区的地层层序与 $\delta^{13}C$ 值在剖面上的变化如图 13-6 所示。

这三个剖面上 $\delta^{13}C$ 值的变化特点是：

1）$\delta^{13}C$ 值分布于 5.5‰～－8.1‰之间，其中长兴剖面的变化范围居中、梁山剖面的变化范围最大、遵义剖面的变化范围最小。

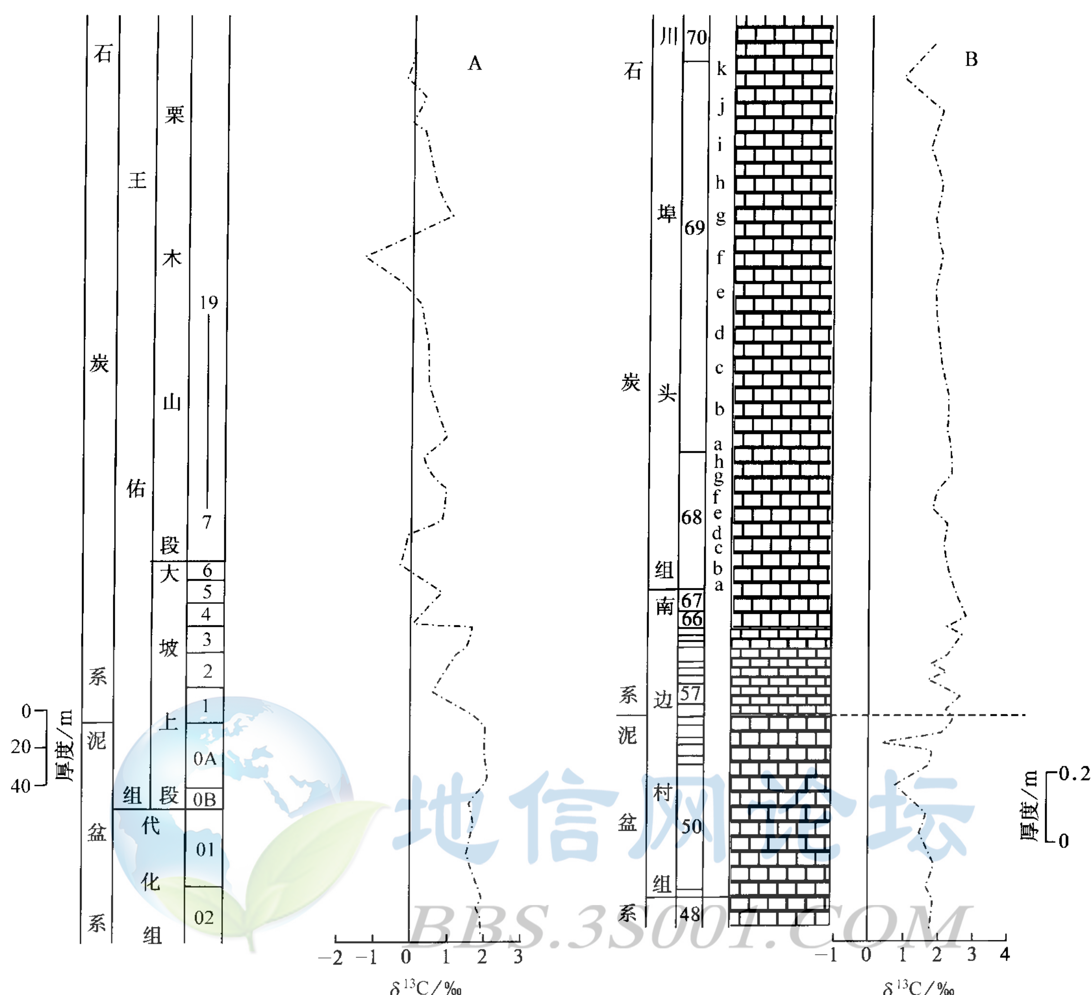


图 13-5　泥盆系—石炭系分界地层 $\delta^{13}C$ 变化

（据陈锦石，1997）

A—贵州长顺睦化大坡上剖面；B—广西桂林南边村剖面

2）二叠系与三叠系界线以下的 $\delta^{13}C$ 值为正，界线之上变为负。

二、碳同位素古气候学

（一）树轮碳同位素

树木稳定同位素研究是近年来在国际上兴起的一个新的领域。树木年轮稳定同位素分析，可用来获取高分辨率的气候代用记录，在重建历史上的气候和环境方面发挥着重要作用。开展树轮稳定同位素季节性变化的研究，不仅可以获取树轮稳定同位素年际变化的信息和树木生长季节内的气候状况，而且，还可以获取大气二氧化碳浓度及环境变化的信息。它们对于未来的气候变化、生态变化、水圈变化及某些灾害性变化都具有重要的理论和实际运用价值（杨忠芳等，1999）。

树木的化学组成为：纤维素占 50%、木质素占 30%、半纤维素占 15%，树脂和树蜡约占 5%。目前研究结果证实，纤维素能稳定地保留树木生长期间的同位素成分，其后不

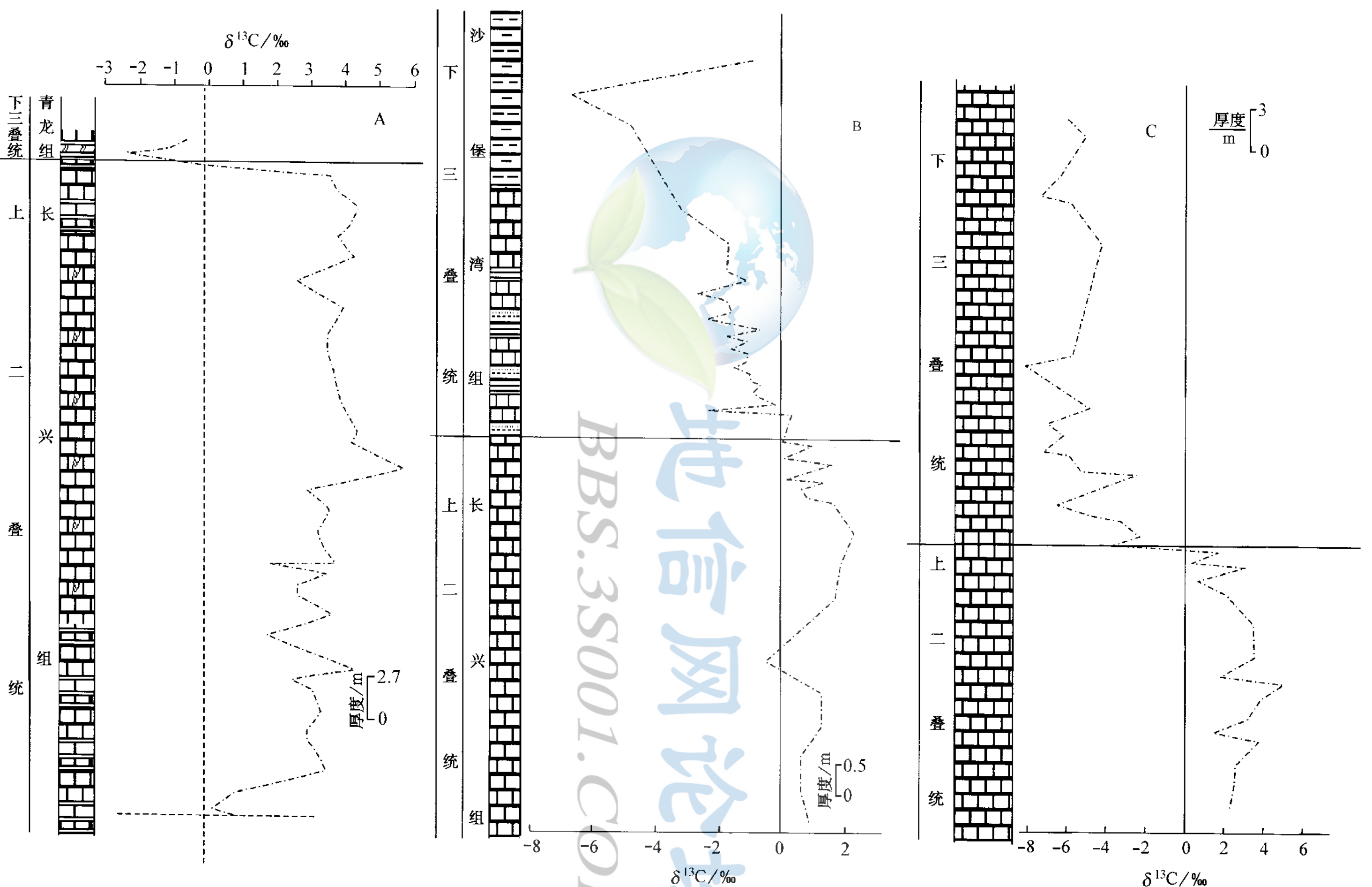


图 13-6 二叠系—三叠系分界地层 $\delta^{13}C$ 值的变化

（据陈锦石，1997）

A—浙江长兴煤山剖面；B—贵州遵义红边桥剖面；C—陕西汉中梁山吴家坪剖面

发生同位素变化。树脂和树蜡具有一定的流动性，干扰同位素的测定。在提取供分析用的纤维素时，应十分注意避免溶剂对试样中同位素发生影响，引起同位素分馏。

在全球范围内，树轮中碳同位素的研究进行得比较多。一方面是由于碳比较稳定；另一方面是由于树轮中的碳同位素能反映树木生长时大气中的 CO_2 浓度。

现在人们普遍认为树轮中 $\delta^{13}C$ 值的变化主要受温度、湿度及云量的影响。

如何通过树轮研究解释大气的 $\delta^{13}C$ 值，以下两个问题必须考虑进去：

1）植物生长时，开放的大气环境中 CO_2 分压对植物本身的影响。

2）大气中的 $\delta^{13}C$ 值变化。

Francey 和 Farquhar 提出的植物中碳同位素的分馏模式将两者全部考虑进去了：

$$\delta^{13}C_p = \delta^{13}C_a - a - (b - a)\frac{P_i}{P_a} \tag{13-3}$$

式中：P_i、P_a 分别指植物生长时纤维素细胞内外所受的 CO_2 分压；a 指 $^{13}CO_2$ 和 $^{12}CO_2$ 不同的扩散系数（其值约为 4.4‰）；b 指碳的生物化学分馏系数（约为 27‰）。

植物对 CO_2 的吸收速率 A 则由下式与 CO_2 的分压相联系：

$$A = g(P_a - P_i) \tag{13-4}$$

式中 g 为植物叶片的微孔导通系数。

Long 研究了过去 600 年以来 $\delta^{13}C$ 与气候及大气 CO_2 之间的关系，他用上述两个公式作了详细的计算。其中 $\delta^{13}C_p$ 用纤维素中的 $\delta^{13}C$ 值；$\delta^{13}C_a$ 用 Keeling 所测的大气中的 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值；P_a 由冰心包裹体测出。从而据以计算出 P_i，假如在整个工业革命以后 g 值为常数，则 A/g 比值就是树木对 CO_2 的吸收速率，也就指示树轮宽度。

众所周知，在温度较高、降水较少与湿度较低的年份，树木叶片表面蒸发比较强烈。树木为了减少水分的损耗，就会自身进行调节。为减少蒸发，树木关闭叶片的部分微孔，因而降低了微孔的导通性，使 g 值变小，从而使得叶片内部 CO_2 浓度变小，即 P_i 值降低，最终导致树木纤维素中的 $\delta^{13}C$ 值增加。树木在这样的气候条件下年轮生长量偏小，这与树木年轮学所揭示的中纬度地区气候与年轮的关系一致。图 13-7 显示了在渭河古河道中发现的木桩其全木与纤维素在 $\delta^{13}C$、树轮宽度与年代的关系，该图说明 $\delta^{13}C$ 的降低对应着较宽的树轮，它们之间存在反相关关系。

（二）海洋生物碳同位素

在古海洋与古环境研究中碳同位素起着重要的作用。研究表明有孔虫的碳同位素组成可反映全球植被、水体性质、大气组成的变化。冰期，北半球被冰雪覆盖、热带地区干旱，因此森林面积锐减，大量的 CO_2 转移到空气中，通过水－大气的交换而直接影响海水的碳同位素组成。对大西洋、太平洋、南大洋 7 个钻孔底栖有孔虫碳同位素组成的系统研究表明：末次冰期的 $\delta^{13}C$ 比全新世的平均低 0.7‰。

不同的大洋水体其碳同位素组成上存在差别，如同是大西洋的深层水，来源于挪威海的 $\delta^{13}C$ 值高，而来自南大洋的深层水其 $\delta^{13}C$ 较低。因此，利用底栖有孔虫的 $\delta^{13}C$ 来估计水体性质。

不同时期浮游有孔虫与底栖有孔虫 $\delta^{13}C$ 值之间的差值间接地指示大气 CO_2 含量的变化。

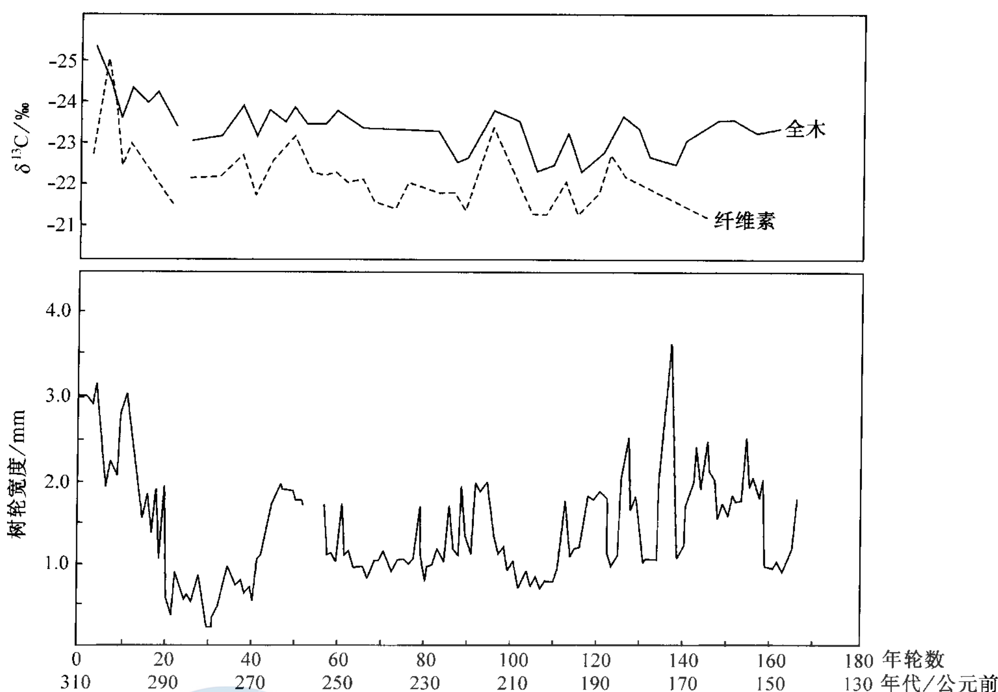


图 13-7　树轮碳同位素、树轮宽度随时间的变化曲线

（据杨忠芳等修改，1999）

第四节　有机矿产的碳同位素地球化学

石油、天然气、煤是主要的能源矿产，它们的碳同位素组成对认识其成因、寻找潜在资源具有重要的意义。

一、石油的碳同位素地球化学

石油源岩有机质的研究表明：源岩的干酪根的同位素组成主要取决于它们的原生物的同位素组成（廖永胜，1997）。干酪根是沉积物和沉积岩中不溶性的有机质，一般占沉积有机质的 95%以上。腐殖酸与腐殖质是生物死亡埋藏、腐解聚合后，向干酪根转变的中间产物。干酪根按其原始母质与性质分为三类：①腐泥型（Ⅰ），主要由动物与低等植物遗体组成，富含类脂化合物与蛋白质的分解产物，以脂肪烃结构为特征，H/C 比值高；②腐殖型（Ⅱ），主要由高等植物遗体组成，富含木质素与碳水化合物分解产物，以芳烃结构为特征，H/C 比值低；③腐殖-腐泥型（Ⅲ），为上述二类间的过渡类型（涂光炽等，1984）。

自然体系中干酪根的 $\delta^{13}C$ 在 -32‰～-10‰之间。陆相盆地中形成的干酪根因其类型与沉积环境不同在碳同位素组成上存在明显差异。Ⅰ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 在 -30‰～-27‰，Ⅱ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 为 -27‰～-26‰；Ⅲ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 为 -26‰～-22‰，一般大于 -25‰。典型淡水藻类Ⅰ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 为 -30‰～-28‰。

干酪根热降解形成烃类等液态物，这些降解物继承原始母质的一些特征。模拟实验证

明，降解产物仍可区分水生植物、陆生植物与海上浮游动物，但系统较母质轻，这是由于热解分馏作用的结果。

氯仿沥青A可以看作是残留在生油岩中的原油，其$\delta^{13}C$值与具亲缘关系的储层原油$\delta^{13}C$值是一致的，在$-34‰\sim-19‰$之间变化。从沥青质到烷烃其碳同位素的变化规律一般是：沥青质＞非烃＞芳烃＞烷烃。在“石油窗”阶段，原油、氯仿沥青A与干酪根其$\delta^{13}C$值之间的差值一般在1.5‰以内。但在低成熟阶段生成的原油和干酪根之间存在明显的碳同位素组成上的差异，尤其是饱和烃的$\delta^{13}C$值比干酪根的低得多。

用原油$\delta^{13}C$值确定生油岩沉积相已证明是有效的。如，第三系海相有机质和海相成因原油的$\delta^{13}C$值为$-29.4‰\sim-22.2‰$，而陆相原油的$\delta^{13}C$值多集中在$-32.0‰\sim-27.0‰$。当原油老于新生代而要用原油的碳同位素鉴别其生成环境时，必须非常慎重。

碳同位素组成在油源对比上可确定含油气盆地中原油、天然气、源岩之间的成因联系，油气运移方向与距离及油气的次生变化。这方面的工作主要包括：

1）原油与氯仿沥青A及干酪根对比。具有成因联系的原油、氯仿沥青A和干酪根，它们之间的$\delta^{13}C$值存在如下关系：

$$\delta^{13}C_{干酪根}-\delta^{13}C_{氯仿沥青A}=0\sim1.5‰ \tag{13-5}$$

$$\delta^{13}C_{氯仿沥青A}-\delta^{13}C_{原油}=0\sim1.5‰ \tag{13-6}$$

如果它们之间不具成因关系，其$\delta^{13}C$值之间的差别远远大于1.5‰。

2）原油和重油岩氯仿沥青A的族组分碳同位素对比。既可用原油与氯仿沥青A相对应族组分的碳、氢同位素相关图进行油源对比，也可用原油的烷烃、芳烃与氯仿沥青A相同族组分的碳同位素相关图进行油源对比。

3）原油族组分与干酪根的碳同位素类型曲线对比。生油岩干酪根-原油族组分的同位素类型曲线，可对比原油-原油、原油-生油岩的关系。其方法是将各种原油所分离的烷烃、芳烃、非烃、沥青质沿纵轴等距离分布，横轴则表示所测定的$\delta^{13}C$值。作图时，根据族组分的极性从弱到强的顺序连成一曲线，也就是“同位素类型曲线”。如果把类型曲线外推到干酪根区域，可得到干酪根碳同位素组成的外推值，外推值与实测干酪根的$\delta^{13}C<0.5‰$，即可认为原油与该干酪根所代表的生油岩之间具有成因联系。该法进行对比的条件是：①在碳同位素组成上干酪根≥沥青质≥非烃≥芳烃≥烷烃；②生油岩与原油相应成熟度范围是镜质体反射率（R_O）$=0.5\%\sim1.2\%$是最好的对比范围；③原油未受到细菌的强烈降解作用；④原油来源于单一生油层。

4）原油和氯仿沥青A的族组分碳同位素类型曲线对比。它是一种改进的“同位素类型曲线对比法”，即用原油族组分$\delta^{13}C$值与生油岩氯仿沥青A族组分的$\delta^{13}C$值组成的匹配曲线进行油源对比。此法不仅可以确定油源岩和油源岩供油深度，而且还可以确定石油运移路线和多储层油藏的形成。方法是分析氯仿沥青A族组分的$\delta^{13}C$值，纵轴按烷烃、芳烃、非烃、沥青质等间距排列，横轴的$\delta^{13}C$按随深度变化绘制系列同位素类型曲线，将原油的碳同位素类型曲线与之比较，两种曲线形状一致的对应生油层和深度，便确定为原油的生油层和供油深度。在应用此方法时要注意原油没有受到过强烈的生物降解、水洗等次生作用，也没有多个生油层供油。

二、天然气的碳同位素地球化学

天然气是指岩石圈中蕴藏的以烃类气体为主的气藏，其中还含有一定量的CO_2、N_2、

H_2S、He、Ar 及非烃类气体。根据天然气的原始物质来源可分为有机成因气、无机成因气与混合气三大类。有机成因气可进一步分为生物气、油型气和煤型气。根据成熟度演化可分为早期生物气、热解气和裂解气等（陈文正，1997）。

各种成因甲烷的 $\delta^{13}C$ 变化于－91.2‰～－14.1‰之间，主体分布于－54.0‰～－30.0‰之间。乙烷的 $\delta^{13}C$ 在－44.1‰～－20.0‰之间变化，主要分布于－38‰～－24‰之间。丙烷的 $\delta^{13}C$ 在－38.7‰～－11.8‰之间变化，主体分布于－36‰～－22‰之间。丁烷的 $\delta^{13}C$ 变化范围是－33.1‰～－20.8‰，主体分布于－30‰～－24‰之间。从甲烷到丁烷，变化幅度变小。

无机成因与有机成因烷烃气的碳同位素组成存在明显的差别，无机甲烷比有机甲烷富含^{13}C。无机甲烷的 $\delta^{13}C$ 值变化于－3.2‰～－41.0‰之间，一般大于－30‰。东太平洋洋中脊热液喷出口的甲烷被认为是无机甲烷，其 $\delta^{13}C$ 值为－17.6‰～－15.0‰。有机甲烷的 $\delta^{13}C$ 变化范围为－10‰～－91.2‰，一般小于－20‰，仅个别煤矿的瓦斯气大于－20‰。特别富^{13}C 的瓦斯气可能是煤层吸附与解吸形成的，实验证明此过程可引起碳同位素 14‰以上的分馏。有机烷烃气的碳同位素组成关系一般是正排列，即 $\delta^{13}C$ 上，丙烷＞乙烷＞甲烷。无机烷烃的碳同位素的关系正好相反，但因重烃含量极少，不易测得。

生物气是指有机质在未成熟阶段（$R_O \leqslant 0.4\%$）微生物的生化作用形成的天然气，因此，又可分为细菌气、生物化学气、沼气。典型生物气的主要成分是甲烷，是天然气中最轻的，其甲烷 $\delta^{13}C$＜－58‰。

油型气是腐泥型有机母质进入成熟阶段（$R_O > 0.4\%$）形成的天然气，以饱和烃为主，含有少量的芳烃，是成油的主要母质。甲烷 $\delta^{13}C$ 在－30‰～－58‰之间。

煤成气是腐殖型有机质进入成熟阶段形成的天然气。这种气体是整个煤化作用过程的产物。其母质特征是主要含多环芳烃、缩合稠环芳烃，少量饱和烃。煤型气在有机气体中最富^{13}C。甲烷的 $\delta^{13}C$ 在－13.3‰～－63.4‰之间。

三、煤的碳同位素地球化学

一般将分成三大类：腐殖煤、腐泥煤、腐殖腐泥煤。每种类型的煤在煤化作用过程中会发生规律性的变化，腐植煤变化为泥炭-褐煤-烟煤-无烟煤。煤的显微组成是指在显微镜下可以区分和辨别的煤的基本组分，在煤岩学中通常把煤的有机显微组分划分为壳质组、惰性组和镜质组。全煤的 $\delta^{13}C$ 值在－30.8‰～－19.9‰之间变化，主要分布于－26‰～－22‰间。煤的 $\delta^{13}C$ 值的变化主要是煤岩组分变化造成的，煤岩组分中藻质体的碳同位素最轻，丝质组碳同位素最重，镜质组的碳同位素处于两种之间（段玉成，1997）。煤中显微组分壳质体含量变化对煤的碳同位素影响最大，壳质体含量越高，煤越轻。不同煤岩显微组分所生成的甲烷气其 $\delta^{13}C$ 值存在明显差别，多数煤岩显微组分 $\delta^{13}C$ 之间的关系是：惰性组＞镜质组＞壳质组。

煤的抽提物——氯仿沥青 A 的族组分碳同位素组成上有以下规律：

1）煤的氯仿沥青 A 及族组分的碳同位素组成变化足以区别其差异，不同地区、不同煤的氯仿沥青 A 相差 3.4‰，非烃相差 4.4‰，族组分中饱和烃最富^{12}C，比腐泥型生油岩的氯仿沥青 A 及族组分的 $\delta^{13}C$ 均低于 3‰～5‰。

2）煤的抽提物常具有芳烃组分富集^{13}C 的特征，极性更强的非烃与沥青质组分演化到瘦煤阶段以后，常常比芳烃具更轻的同位素组成。

3）长焰煤（R_O=0.6%）和肥气煤（R_O=0.8%）阶段，煤的抽提物的族组分碳同位素组成，具有随极性增大碳同位素组成变重的特征，这个阶段是油、气成熟的主要阶段。

4）不同煤化阶段，煤的抽提物碳同位素组成具有不同的特征，如从褐煤（R_O=0.39%）到焦煤（R_O=1.53%）阶段，抽提物族组分同位素分馏效应不大，一般在3%～4%的范围内，但随着煤化作用的加强，抽提物族组分碳同位素变轻，一般差值大于6%。

5）在不同煤田中的同一煤种的抽提物，其碳同位素分馏效应可以很大，在5%左右，甚至有的可达8%，可能与成煤物质和成煤环境密切相关。

对低阶煤和碳质泥岩热模拟实验的各种产物研究表明：热解气中甲烷随实验温度增高（煤的R_O值增大），甲烷的$\delta^{13}C$值由重变轻，再由轻变重。甲烷碳同位素最轻的区间与液态烃及重烃产出高峰段基本一致，二氧化碳的$\delta^{13}C$值与甲烷的$\delta^{13}C$值负相关。热解气甲烷的$\delta^{13}C$与成熟度之间的关系为

$$\delta^{13}C = 14.1254 \lg R_O - 32.8 \tag{13-7}$$

煤的干酪根$\delta^{13}C$值，一般与抽提物氯仿沥青A的$\delta^{13}C$相比，高出0.5‰～1.5‰，而与热模拟煤残渣的$\delta^{13}C$极为相似。



第十四章　硫同位素地球化学

硫的原子序数为16，相对原子量为32.06，在自然界以四个同位素的形式存在，分别是^{32}S、^{33}S、^{34}S、^{36}S，它们的相对丰度依次为94.941%、0.769%、4.273%、0.012%。绝大部分贱金属与贵金属矿为硫化物，它们形成于各种条件、各种环境中，硫同位素研究在甄别这些矿床的成因中是非常有用的。硫同位素组成非常复杂，这种复杂性部分是因为硫在地球中通常存在自然硫与+6、+4、-1、-2四种价态。每种价态形成大量的化合物，在这些不同价态的化合物间发生同位素分馏。生物学过程中硫是重要的，并且由生物参与的氧化与还原的硫同位素分馏常常不同于非生物反应中的分馏。

第一节　天然物质的硫同位素组成

地球上有两个重要且硫同位素组成均一的硫源：地幔，其$\delta^{34}S$平均为0，主要以还原形式存在；海水，其现代$\delta^{34}S$平均为+20‰，以SO_4^{2-}的形式存在。大陆地壳的沉积、变质与火成岩中的硫其$\delta^{34}S$可能大于或小于上述两源的值。

一、上地幔岩与陨石的硫同位素组成

玄武岩的硫同位素测定相当少，部分是因为除了喷发于海平面以下1 km深的玄武岩，其他的在脱气过程中硫被丢失。地幔中，硫可能主要以硫化物的形式存在；但是，在玄武岩中，其环境更为氧化，其中一些以SO_2或硫酸盐的形式存在。平衡分馏作用导致SO_2比硫酸盐轻千分之几。如果H_2S在脱气过程中被丢失，剩余的硫将变得更重；如果SO_2或SO_4^{2-}被丢失，剩余的硫将变得更轻。MORB中的硫其$\delta^{34}S_{CDT}$在+1.3‰～-1‰在范围内，多数值在0～+1‰的范围内。Sakai等（1984）发现MORB中的硫酸盐，占其总硫的10%～20%，比硫化物重3.5‰～9‰。来自Kilauea的东裂谷带中的玄武岩其$\delta^{34}S$的分布范围相当窄，为+0.5‰～+0.8‰。

Chaussidon等（1989）分析了包体与玄武岩中以包裹体形式存在的硫化物，发现$\delta^{34}S$具宽的变化范围（-5‰～+8‰）。洋岛玄武岩、金伯利岩、辉石岩中的低Ni硫化物比橄榄岩中的硫化物及橄榄岩矿物具更可变的$\delta^{34}S$。他们认为在硫化物液相与溶解在硅酸盐中熔体中的硫化物间具+3‰的分馏。碳酸岩其$\delta^{34}S$在+1‰～-3‰之间（Kyser，1986）。总之，看起来地幔平均的$\delta^{34}S$在0～+1‰在范围内，它非常类似于陨石（平均为+0.1‰）。

Chaussidon等（1987）发现橄榄岩组合中的金刚石（$\delta^{13}C$大约为-4‰）其硫化物包裹体具大约+1‰的$\delta^{34}S$，而榴辉岩质的金刚石具更高的、变化范围大得多的$\delta^{34}S$值（+2‰～+10‰）。Eldridge等（1991）发现金刚石包体中的$\delta^{34}S$与硫化物的Ni含量有关。高Ni硫化物包裹体，他们认为是橄榄岩组合，其$\delta^{34}S$在+4‰～-4‰之间；低Ni硫化物，他们认为是榴辉岩组合，其$\delta^{34}S$变化范围要大得多（+14‰～-10‰）。这与

榴辉岩的金刚石来源于消减的洋壳物质是一致的。

所有陨石中都含有硫，在某些无球粒陨石中，总硫很少，为痕迹。球粒陨石中硫的平均含量近2.1%，碳质球粒陨石中的硫含量最高，达6.6%。各类陨石具有均一的硫同位素组成，其$\delta^{34}S$的变化范围一般不超过1‰，特别是铁陨石中的陨硫铁，硫同位素组成的变化最小，为0～0.6‰。说明核合成后，太阳系物质的气体与尘埃发生了均一化作用。各种硫化物$\delta^{34}S$值的变化范围较大，从+2.5‰（球粒陨石中的CaS）到-5.6‰（无球粒陨石中的CaS），一般是陨硫铁（FeS）的$\delta^{34}S$值高于元素硫与硫酸盐的。各种陨石中的总硫都具有非常均一的硫同位素组成，变化于-0.7‰～+0.7‰之间。由于陨石中含硫矿物硫同位素组成的变化规律与地壳中的不同，说明陨石中的硫化物和元素硫不是由硫酸盐的化学作用与细菌还原作用形成，可能一定量的硫酸盐是由硫化物和元素硫的局部氧化形成的。因此，陨石硫化物中同位素的变化一般是由原始星云形成早期阶段的化学与物理作用引起的。月岩的硫含量为0.05%～0.23%，硫含量与$\delta^{34}S$值之间呈负相关关系，含硫达0.23%的细粒玄武岩，其$\delta^{34}S$值接近陨石硫，含硫不超过0.08%的月壤尘埃其$\delta^{34}S$值可达近+10‰。月球样品中硫同位素的变化可能与岩石在真空中的熔融作用有关，因为现已查明月壤表土中陨硫铁颗粒的内部比表面富集^{34}S。$\delta^{34}S$值平均为0，月壤的$\delta^{34}S$值平均为+5‰～+10‰。

二、地壳岩石的硫同位素组成

在年龄和地质条件上各不相同的基性岩与超基性岩，其硫同位素组成都与陨石接近，从而说明壳下物质的硫同位素组成是均一的。某些岩石不同于陨石的组成可能与岩浆分异过程中的同位素分馏及岩浆上升过程或结晶过程中地壳物质的混染有关。

酸性侵入岩的硫同位素组成变化较大，$\delta^{34}S$值为-13.4‰～+26.7‰。在很多情况下都与陨石硫有很大的差别。这种变化可能是酸性岩形成条件不同所致。$\delta^{34}S$值异常高的花岗岩是沉积岩深熔作用形成的。一般在硫同位素组成上与陨石有明显差别的花岗岩经常与金属矿床共生。

伟晶岩的硫同位素组成与陨石的相差很大，其中硫化物的硫同位素组成变化范围很大，为-13.4‰～+7.0‰。

中酸性火山岩的硫同位素分布范围与酸性侵入岩并不存在明显的差别。一些凝灰岩、流纹岩高的$\delta^{34}S$值可能是由于水下喷溢时岩浆从海水硫酸盐获得了重硫；一些重硫亏损的熔岩流可能是近地表处岩浆喷发时发生了H_2S与SO_2之间的交换反应。

实验表明在温度高于100℃下，硫化氢中^{34}S的含量比黄铁矿和磁黄铁矿的略高，说明硫化物在高温下部分分解时，从中分离出的硫总是富集^{34}S的（可达4‰），而与硫化氢是气相还是液相无关。同时，由变质溶液形成的硫化物其硫同位素组成不仅取决于此变质溶液总硫的同位素组成，而且也与溶液的氧化还原条件有关。如果变质溶液中的硫主要以硫化氢的形式存在，由此变质溶液形成的硫化物其硫同位素组成与总硫的不会存在明显差别（仅高2‰～3‰）；当溶液中的大部分硫为氧化型化合物时，再沉积的硫化物其^{34}S可能比原始分解的硫还要低。区域变质作用过程中由绿片岩到麻粒岩及深熔花岗岩，岩石总硫含量随变质程度的加深而减少（格里年科等，1980）。变质岩中硫化物的$\delta^{34}S$值在-4‰～9‰之间变化，其中变质岩的$\delta^{34}S$值平均为2‰。

大洋壳在硫同位素组成上接近于陨石值，其差别仅在于大洋壳略富集^{34}S（$\delta^{34}S$=

+1.6‰)，其中沉积层的总硫含量占全部大洋壳的4.4%（质量加权平均）、$\delta^{34}S$平均为+7.7%。大陆壳与次大陆壳的^{34}S含量更高（$\delta^{34}S=+2.3‰$），其中沉积层的总硫含量占全部大陆与次大陆的近30%（质量加权平均）、$\delta^{34}S$平均为+2.6‰。蒸发岩（石膏）的$\delta^{34}S$值在10‰～30‰之间。土壤的$\delta^{34}S$为-30‰～40‰。其他沉积岩的$\delta^{34}S$值是可变的。

煤中有机硫的$\delta^{34}S$值在3‰～24‰的范围内变化；石油的$\delta^{34}S$为-10‰～35‰。

火山喷气中H_2S的$\delta^{34}S$为-20‰～0，自然硫、有机硫的$\delta^{34}S$为0～10‰，SO_2的$\delta^{34}S$在10‰～25‰之间。

天然气的$\delta^{34}S$值是可变的，四川盆地天然气中H_2S的$\delta^{34}S$变化于9.6‰～23.6‰之间（陈文正，1997）。

三、水的硫同位素组成

硫在大气中以SO_4^{2-}、SO_2和H_2S的形式存在，二氧化硫和硫化氢会很快氧化成硫酸盐，SO_4^{2-}随着降雨、降雪到地表，其中的浓度达1～10mg/L。大气中的硫主要来自蒸发到空气中的海水；少量来自沼泽、湖泊和土壤及海滨退潮时因海底暴露而进入大气圈的生物成因硫化氢；此外，由燃烧煤和石油以及熔炼矿石所形成的工业二氧化硫成为一种硫源，火山气（SO_2和H_2S）及气溶胶也将一定量的硫带入到大气中。在瑞典和美国，降水中硫的平均含量比日本西海岸略高，工业区降水的硫同位素组成明显与煤中的硫不同，而与石油、硫化物矿石的接近。雨水中SO_4^{2-}的硫同位素组成是可变的，俄罗斯罗斯托夫地区62个雨和雪中硫酸盐的$\delta^{34}S$值平均为（+1.1±2)‰。河水中溶解SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$值在-20‰～20‰之间，而还原性的S^{2-}的$\delta^{34}S$是可变的；海水中SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$较稳定，为20‰。

索德等人对泉水进行的硫同位素研究表明，溶解在其中的硫酸盐的$\delta^{34}S$值与海水成因的硫酸盐相似，为+20‰～+28‰；而其中的H_2S则富集^{32}S同位素，$\delta^{34}S$为-22‰左右，反映出生物成因的特点。后来的研究发现，单一岩相的层间水中无论是硫酸盐（$\delta^{34}S$为-5‰～+41‰）还是硫化氢其硫（$\delta^{34}S$为-32‰～+21‰）同位素组成均具大的变化，地下水中硫酸盐和硫化物的$\delta^{34}S$变化很大，这取决于地层中蒸发岩的存在，硫酸盐还原作用的强度及地表水的渗流状况（格里年科等，1980）。

四、生物的硫同位素组成

硫酸盐硫被微生物、细菌和海藻同化的作用是水体中硫循环的第一个阶段，硫酸盐溶液中发育的有机体——异养菌、酵母菌及海藻的总硫略富集^{32}S。海藻与有机体的大部分硫为不能烧尽的残渣硫，也就是它们在有机体中以游离硫酸盐的形式或有机化合物的硫酸盐类形式存在。淡水生物的硫同位素组成随淡水中SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$值而定；海洋生物的$\delta^{34}S$在13‰～20‰之间变化。细菌活动中可造成硫同位素最强的分馏，硫酸盐还原细菌对自然界所发生的同位素分馏起主要作用，且这种作用是单阶段完成的，在河口湾及沿海岸的沉积物中，当硫化氢强烈形成时，与海水硫酸盐相比，它的^{32}S可富集40‰（格里年科等，1980）。

五、大气硫同位素组成

大气中SO_4^{2-}的$\delta^{34}S$平均为+20‰，其中的H_2S与SO_2的硫同位素组成是可变的，

与其来源及地域有关。

第二节　硫同位素地层学

硫同位素地层学就是利用海相硫酸盐岩硫同位素组成随地质时代的变化，进行地层的划分与对比、确定地层的相对地质年代。现代海相蒸发岩与海水中的硫酸盐在硫同位素组成上很相近，有些样品的 $\delta^{34}S$ 数值比海水硫酸盐稍富集 ^{34}S。因为石膏与沉淀它的溶液之间的硫同位素分馏很小，在海水温度条件下仅为（1.65±0.12)‰，所以石膏的 $\delta^{34}S$ 更近似于海水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值，因此，可以用各地质时代海相蒸发岩，特别是其中的石膏的 $\delta^{34}S$ 值代表这些蒸发岩形成海洋硫酸盐的硫同位素组成，进而追索地质历史时期古海洋的硫同位素组成的演化。

自 1959 年 Ault 和 Kulp 发表第一批海相硫酸盐岩的硫同位素数据以来，众多学者先后从世界各地采集了不同时代的海相蒸发岩标本进行硫同位素研究，积累了数以千计的数据，综合这些资料编制了一条反映显生宙海相硫酸盐类岩石的硫同位素组成演化曲线（图 14-1）。如图所示，迄今发表的前寒武纪海相石膏的 $\delta^{34}S$ 数据不多，一般认为晚前寒武纪海相石膏的 $\delta^{34}S$ 值即为 16‰～18‰。进入显生宙之后，寒武纪早期 $\delta^{34}S$ 值急剧增大至 30‰左右；然后逐渐减小，到二叠纪晚期达到最小，为 10‰；三叠纪早期，$\delta^{34}S$ 再次大幅度增长，达到 28‰左右；然后，又逐渐减小到第三纪达到 20‰左右，与现代海洋硫酸盐的硫同位素组成几乎无差别。这条海相蒸发岩 $\delta^{34}S$ 演化曲线，得以利用地层中所含海相硫酸盐的硫同位素组成来确定地层的相对地质时代和进行地层的划分和对比，并在一定程度上反映古海洋硫同位素组成的演化趋势。

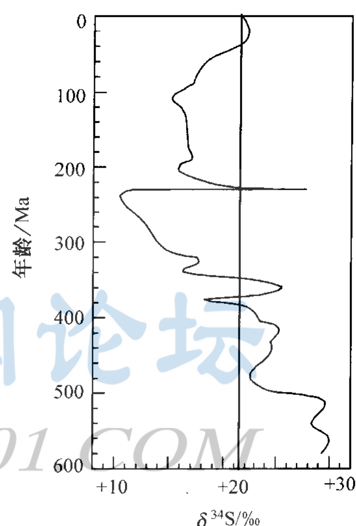


图 14-1　显生宙海相硫酸盐岩硫同位素组成演化曲线
（据宜昌地质所内部讲义，2003）

这种方法并不适用于所有情况，但对泥盆系、寒武系、二叠系、三叠系等这些含盐岩系可以取得较好效果。如在四川渠县和峨眉揭露的上三叠统雷口坡组地层中，雷口坡组下部雷一段的 $\delta^{34}S$ 值为 25‰～32‰，多数数据为 27‰～29‰，平均值为 28‰，与下伏的下三叠统嘉陵江组上段嘉三段、嘉四段接近；而雷口坡组上部雷三段和雷四段的 $\delta^{34}S$ 值为 15‰～23‰，多数数据为 16‰～17‰，平均值为 17.6‰。雷口坡组这两组地层具有截然不同的 $\delta^{34}S$ 值，极易区分。在四川盆地三叠系广泛分布，硫同位素组成特征是识别地质时代的可靠标志。不仅如此，在更大的范围内也可对比，如江苏、安徽的周冲村组中的海相石膏的 $\delta^{34}S$ 值也在 28‰左右，据此推断周冲村组应和嘉陵江组上部及雷口坡组下部地层相当。这一结论与古生物地层学研究结果相符（陈锦石，1997）。

这些说明，显生宙同一时代海水硫酸盐同位素成分具有全球均一性的特点。正常条件下，海洋中硫的输入量和输出量之间达到了某种平衡，同时输入硫的同位素成分与输出硫的同位素成分相当。硫输入海洋的主要途径是河流携带大陆地壳硫流入海洋和海底火山喷

发作用。硫从海洋中输出主要是通过形成硫化物沉淀、蒸发岩形成及蒸发作用。海洋 $\delta^{34}S$值的变化意味着这种平衡遭到破坏。海洋中硫细菌还原速率的变化可以导致 $\delta^{34}S$ 值发生影响。从寒武纪到二叠纪，海水中总硫量增加了两倍，而从二叠纪发展到现在，硫的总含量减少了 30%，这可能与二叠纪发生的强烈火山活动带入了大量富含^{32}S 的火山硫有关。

第三节　硫同位素现代环境地球化学

进入到大气中的硫最终溶解在水滴中，通过降雨、雪又将这些硫带回到海洋中，一部分降落在陆地上通过地下水与地表水的活动最终流入海洋，陆地植物的直接吸收也能从大气与水体中转移出一部分硫并将它转化成对生物有用的形式。除了大气运动的硫以外，硫也可以硫酸的形式通过岩石圈进行运动而合并到海底沉积岩中；当硫酸盐岩被风化时，将 SO_4^{2-} 释放到陆地生物圈中，但这一部分的循环是很慢的，每年增加到整个陆地中获得的量约为陆地总获得量的 8%。

一、煤的硫同位素组成与燃烧过程

燃煤实验研究表明释放出的 SO_2 气体的硫同位素组成相对富集^{32}S，而燃煤的余烬（炉渣）中的硫与原煤的 $\delta^{34}S$ 值比较接近。相对于煤和烟气 SO_2，在燃煤过程中排出的烟尘颗粒物明显富集^{34}S。如煤的 $\delta^{34}S$ 为 −6.39‰，颗粒物的 $\delta^{34}S$ 可达 −2.15‰。燃煤过程中硫同位素分馏规律可根据煤的硫同位素组成预测释放产物的硫同位素组成的演化方向。由于 SO_2 气体和颗粒物在大气环境中的滞留时间、传输距离和所参与的物理、化学和生物作用不同，将以不同的方式和贡献对地球环境质量产生影响。不同物质的硫同位素标记可跟踪它们的运动、识别它们的影响。

对中国 15 省区统配煤矿和一些重要煤矿煤样的研究表明：长江以北地区煤的平均含硫量为 0.77%，煤中总硫的 $\delta^{34}S$ 值平均为 +3.86%；长江以南地区煤的平均含硫量约为 1.71%，$\delta^{34}S$ 值平均为 −3.2‰。这说明，中国北方煤以相对重硫与含硫量低为特征，南方煤的硫相对较轻并具高硫含量（中国科学院地球化学研究所，1998）。

二、水体硫同位素地球化学

长江与黄河干流可溶性 SO_4^{2-} 的浓度及其硫同位素组成如图 14-2、14-3 所示。由图 14-2 说明，从上游至下游黄河水 SO_4^{2-} 浓度变化范围大，从 7.5 mg/L 到 108 mg/L，平均为 81.0 mg/L；SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值的变动范围也相当显著，但均在正值范围内，为 +3.57‰ ～ +11.1‰，平均值为 +8.44‰；黄河水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值与 SO_4^{2-} 浓度间几乎成线性关系。而长江水 SO_4^{2-} 的浓度变化范围较小，为 16.7～28.4 mg/L，平均为 20.5 mg/L；SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值变动于 −3.47‰～ +5.94‰之间，平均值为 +2.25‰；长江水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值与 SO_4^{2-} 浓度之间没有明显的相关性。

与世界一些主要大河的 $\delta^{34}S$ 值比较，黄河可能属于全球具有平均最高的 $\delta^{34}S$ 值的大河，而长江则属于具有最低的 $\delta^{34}S$ 值的大江。由此揭示由西向东流经中国大陆中部一南一北的两条大河，在 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 这两个指标上，具有明显的地球化学分异：黄河水以富集重硫同位素为特征，具有很高的 SO_4^{2-} 浓度；长江水以富集轻硫同位素为特

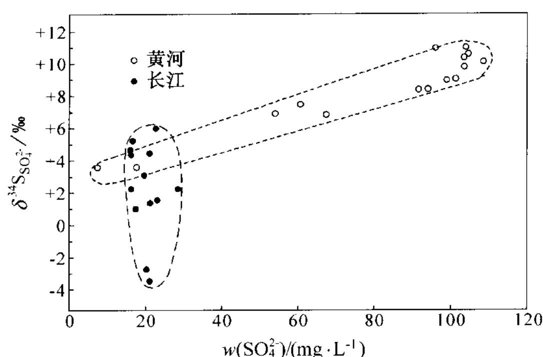


图 14-2　黄河与长江水体硫同位素组成

（据洪业汤等，1994）

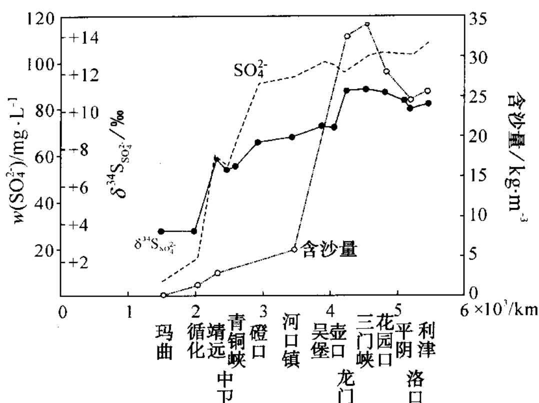


图 14-3　黄河水 SO_4^{2-} 浓度、硫同位素组成与含沙量的沿程变化

（据洪业汤等，1994）

征，SO_4^{2-} 浓度较低。

黄河具有范围较宽且较重的硫和高的 SO_4^{2-} 浓度，除应考虑黄河流域近十年来长期处于干旱状态外，更主要的是表明黄河有特殊的成因环境和硫的来源。图 14-3 显示了黄河干流水体 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$ 值、SO_4^{2-} 浓度和含沙量的沿程变化情况。由图 14-3 可见，随着环境条件的改变，他们出现不同的变化：大致在龙羊峡以上的黄河上游河段，黄河穿行于海拔 3000～4000 m 的青藏高原东北缘高山草甸、高寒草原地区，沿途两岸多湖泊、沼泽和草滩，地面植被覆盖好，黄河含沙量小。玛曲、循化河段采样测定表明，平均 SO_4^{2-} 浓度为 12.8 mg/L，$\delta^{34}S$ 平均值为 3.58‰，为黄河中 SO_4^{2-} 浓度最低、$\delta^{34}S$ 值最小的河段，但仍比长江及世界其他大河的 $\delta^{34}S$ 值偏大。它可能反映黄河上游地区由于青藏高原隆起，气候逐渐干燥，原来广泛分布的古湖泊经历了蒸发量加大、盐分积累，形成的盐湖蒸发岩成为上游黄河 SO_4^{2-} 离子的主要来源。从龙羊峡以下至三门峡，进入黄河中游地区，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值均发生显著地增高增重。这一增高增重是渐进、累加的过程，反映了区域内不同成因环境和硫来源对黄河的综合影响。黄河在循化以下进入黄土覆盖区，水中 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值出现第一次明显的增高和增重，在靖远、中卫和青铜峡三个点的平均 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值分别达到 6.7 mg/L 和 +7.11‰；由青铜峡到河口镇，黄河沿额尔多斯高原的西北和北部边界流动，并依次通过毛乌素沙地、乌兰布和沙漠和库布齐沙漠边缘流过，气候干燥、河水蒸发量大，加上沙漠风沙及该段流域内蒸发岩的影响，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值进一步增高增重，如磴口和河口镇两断面的平均 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值分别为 93.2 mg/L 和 +8.47‰；黄河由河口镇拐入晋陕峡谷，进入黄土高原严重侵蚀地区，随着黄河含沙量的急剧增高，黄土中的可溶性硫酸盐对黄河水进一步发生影响，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值在很高很重的基础上再次增高增重，在吴堡和壶口段已分别达到 100 mg/L 和 +9.13‰，到了龙门和三门峡更进一步分别达到 105 mg/L 和 +11.1‰，成为全黄河中 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}S$ 值最高最重的河段。黄河出三门峡以后经孟津进入黄河下游，以后黄河干流被人为地约束在黄河大堤之间，成为一种特殊的泥

沙沉积环境，由此黄河水继续保持中、上游形成的高 SO_4^{2-} 重同位素组成的特征流入渤海。有一点值得注意，三门峡以下黄河水的 $\delta^{34}S$ 值有稍许逐渐变轻的趋势，这种现象是否由于黄河泥沙在下游的大量沉积过程引起了硫同位素分馏作用，还有待进一步研究。

综上所述，由于青藏高原大幅度隆升，我国西北地区的气候发生了日趋干燥的重大变化，相继出现了沙漠化、黄土堆积和高含沙量黄河等重大地质过程。对这类环境变化敏感的硫元素地球化学循环，向着富集 SO_4^{2-} 和重硫同位素组成的方向进行，造成黄河成为一条具有高 SO_4^{2-} 含量和重硫同位素的世界级大河。被秦岭相隔的长江与黄河形成显著的地球化学分异，长江流域和黄河流域成为中国两类不同的硫地球化学系统。中国大陆这一基本分异格局，在地质地球化学研究中必须给予足够的重视。

以两河流域为代表的中国北方和南方自然环境的差异，以及北方和南方工业和民用煤的硫含量和硫同位素有明显区别，直接影响中国南北方大气降水的硫同位素组成。表 14-1 列出中国南、北方大气降水硫酸根的硫同位素组成，似乎成一种分异格局：在长江以南地区，由拉萨经贵阳往深圳地区，雨水相对富集 ^{32}S；与此对照的是，在长江以北地区，由乌鲁木齐经北京往哈尔滨地区，大气降水的 $\delta^{34}S$ 值均为正值，相对富集 ^{34}S。这可能是由于我国南、北方在生物、土壤、地貌、农作物、气候等方面均有较大差异，可能对地表环境中挥发性硫化物的生成、释放及硫同位素分解过程产生不同影响；另一方面作为工业和民用主要燃料，北方主要煤矿的煤以较低的含硫量和较大的 $\delta^{34}S$ 值为特征，而南方产的煤则以较高的含硫量和较小的 $\delta^{34}S$ 值为特征。考虑到煤炭是我国的主要能源，南北方煤的硫同位素组成特征及燃煤过程中发生的硫同位素分解效应可能是造成南、北方大气降水硫同位素组成差异的另一原因。

表 14-1 中国南、北方大气降水硫同位素组成

地 点	月 份	$\delta^{34}S$/‰	地 点	月 份	$\delta^{34}S$/‰
拉 萨	7	−6.00	乌鲁木齐	7	+7.86
贵 阳	2	−2.96	北京三里河	2	+6.78
清 镇	2	−4.68	北京八达岭	2	+8.98
乌 江	2	−3.83	哈尔滨	2	+5.39
贵 定	2	−3.76	潼关黄河水	7	+4.88
威 宁	7	−7.06	花园口黄河水	7	+11.0
深 圳	7	−5.36	洛口黄河水	7	+5.31
贵阳南	7	−4.54	利津黄河水	7	+9.34

（据中国科学院地球化学研究所，2000）

作为地球表面系统和大气之间物质交换的结果，大气降水的硫同位素组成还表现出季节性的波动规律。图 14-4 是在贵阳地区从 1987 年 1 月至 1989 年 12 月三年间连续采集 150 个较大体积雨样的硫同位素组成的测定结果。

降雨的两个重要特征：第一，在全年所有各次降水中，雨水的 $\delta^{34}S$ 值均为负值，全年降水均以富集轻硫同位素为特征；另一个重要特征是雨水的 $\delta^{34}S$ 呈现规律的波动性或连续的季节性变化。由每年 1 月或 2 月时的 $\delta^{34}S$ 值的最大值逐渐减少，在 7 月、8 月时达到最小值，然后又逐渐增大。从季节上看每年冬春两季，即大约 10 月至 4 月期间，雨水的 $\delta^{34}S$ 值较大，连续三年冬春季雨水 $\delta^{34}S$ 值的平均值分别为 −3.08‰， −2.49‰和

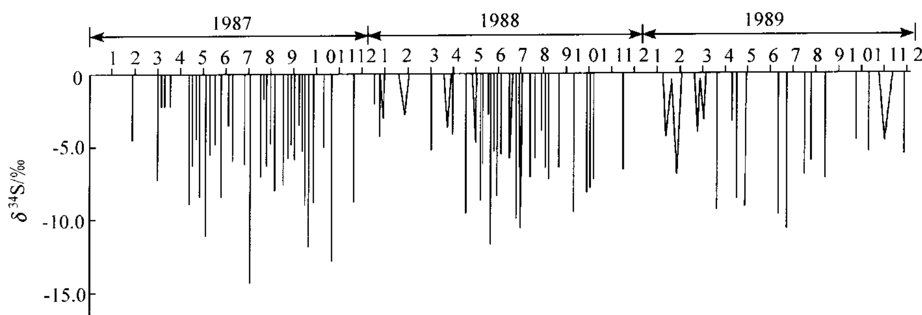


图 14-4 贵阳地区雨水的硫同位素组成
（据洪业汤等，1994）

－5.10‰，最大值一般出现在 1 月或 2 月；在夏秋季，即 5 月至 10 月期间，雨水平均 δ^{34}S值较小，连续三年夏秋季雨水 δ^{34}S 值的平均值分别为－5.78‰、－6.70‰、－8.08‰，最小值通常出现在 7 月或 8 月。冬季雨水 δ^{34}S 值平均较夏秋季的大 3.3‰（中国科学院地球化学研究所，1998）。

类似的波动现象，在乌江、贵定和清镇等农村地区雨水中也可见到。可以认为在贵阳及其附近地区全年降水均以富集轻硫同位素为特征的背景条件下，夏秋季雨水较之冬春季雨水更加富集轻硫同位素，而每年 7 月或 8 月是全年最富集轻硫同位素的季节。雨水的 δ^{34}S 值季节性波动现象，在加拿大大湖区也被发现。由图 14-5 可见在加拿大大湖区的城区、乡村和边远地区，雨水也是夏秋季相对冬春季富集轻硫同位素，每年 7 月或 8 月也是雨水最富集轻硫同位素的季节。但显著不同的是，大湖区雨水的 δ^{34}S 值均为正值，雨水硫同位素组成的季节性波动是在全年降水均以富集重硫同位素的背景下发生，与贵阳及邻近地区的背景条件正好相反。贵阳地区和大湖区雨水 δ^{34}S 季节性波动的共同规律提示：除了局部地区性因素之外，还存在有某种全球性共同因素，导致大气降水的硫同位素组成形成相似的波动规律。

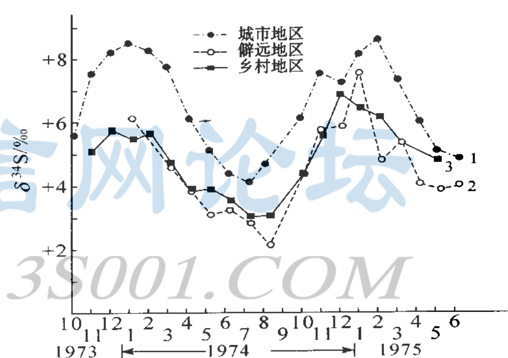


图 14-5 加拿大大湖区雨水硫同位素组成
（据中国科学院地球化学研究所，2000）

这种全球性因素很可能是硫的天然生物源，在地表还原条件下，硫酸被微生物作用发生的硫同位素分馏，导致生物成因硫化合物富集轻硫同位素。地表各种还原性环境，如海洋沉淀物、湖泊沉淀物、沼泽湿地等都是挥发性硫化物的天然释放源；近年来研究发现水稻田也是甲烷和挥发性硫化物的生成、转化和释放的良好环境。我国西南地区水稻生长期大体上从 5 月到 10 月，与该地区大气降水特别富集轻硫同位素在时间上正好一致。

因此，大气圈下层的硫主要取决于地-气系统中硫的交换，地面上的生态活动特别是人类的生产、生活活动在很大程度上影响着它的含量及同位素组成（中国科学院地球化学研究所，1998）。

第四节　硫同位素矿床地球化学

铜、铅、锌、汞、银、镍等许多金属矿石矿物均以硫化物的形式出现，其他的一些金属矿床中也有含量不等的硫化物，所以硫同位素地球化学在研究成矿物质来源、成矿模式等方面起着其他同位素不可替代的作用。

一、低温硫化物矿床

在岩浆温度下，反应一般迅速发生，并且多数系统看起来接近平衡。然而，在200℃以下，即使是在地质时间的尺度上，硫同位素平衡也是缓慢的，因此很少达到平衡，动力学因素占主导地位。两硫化物间或两硫酸盐间的同位素平衡比硫化物与硫酸盐间的平衡更易于达到。已证明硫酸盐－硫化物反应速率取决于pH（pH值低时反应更迅速）。另外，当中间价态的硫存在时平衡要快得多。推测这是因为相邻价态间的反应（如硫酸与亚硫酸间）迅速，但价态相差较大时（如硫酸盐与硫化物间）反应速率要慢得多。

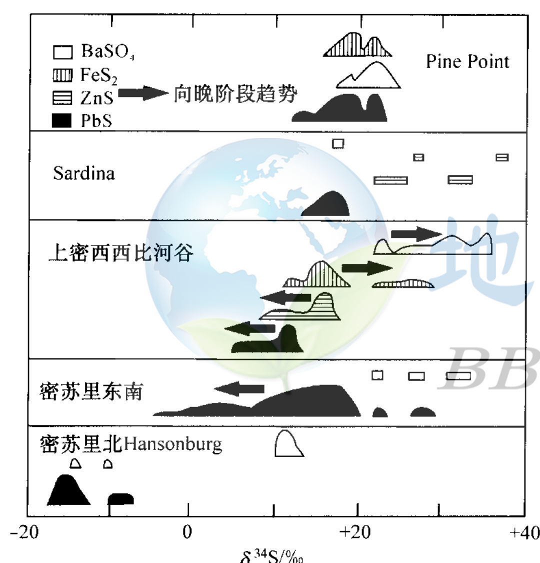


图14-6　一些密西西比河谷型铅-锌矿的硫同位素组成

（据White，2000）

密西西比河谷型矿床提供了怎样用硫同位素来了解矿床成因的实例。这些矿床是在相当低的温度条件下形成的碳酸盐岩中的铅与锌的硫化物。图14-6说明了一些硫同位素的实际比值。它们可细分为富Zn与富Pb的两类。富Pb的与多数富Zn矿床形成于70～120℃之间，而一些富Zn矿床，如上密西西比河谷的那些形成温度高达200℃，尽管多数形成于90～150℃之间。

图14-7说明密西西比河谷型矿床成因的一般模式。多数情况下，金属和硫看起来起源于较远的沉积单元，也许特别是来自热的、建造水深循环的蒸发岩。在北美地区，多数这类矿床看起来形成于晚古生代阿巴拉契亚-Ouchita-Marathon造山运动期间或该运动后不久。矿物沉淀的直接原因在不同地方可能不同。氧和氢同位素数据表明热卤水流体与较冷低盐度地下水的混合在一些情况下可能是沉淀的直接原因。在其他情况下，如Pine-Point，流体中硫酸盐的还原可能导致沉淀（Ohmoto，1986）。硫化物在矿床沉淀前不久局部处于同位素不平衡。另外，不同含水层中分别含硫与含金属流体的混合可能也是其沉淀的原因。

硫同位素数据表明有大量可能的硫源。在许多情况下，硫明显来源于蒸发岩中的硫酸盐；在其他情况下，硫来源于由海水蒸发浓缩产生的卤水。在许多情况下，硫酸盐在高温下与有机质反应而还原（热化学还原）。其他情况下，可能是生物学还原。其他硫源包括来源于石油的硫化物。至少在一些矿床中，硫看起来具多来源。

密苏里东南区的硫同位素比值变化大，其$\delta^{34}S$与方铅矿中的Pb同位素比值相关。

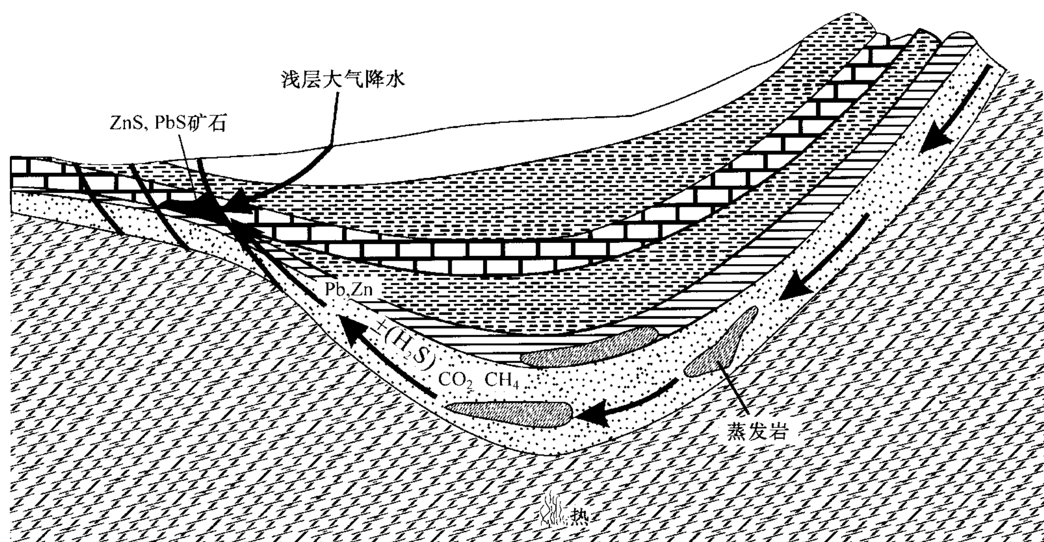


图 14-7　密西西比河谷型硫化物矿床成因基本特征示意图
（据 White，2000）

这说明有多个硫源。根据 Pb 和 S 同位素相结合的研究，Goldhaber 等（1995）认为密苏里东南区的主成矿阶段是由几个含水层的流体混合产生的。他们认为 Pb 来源于 Lamont 砂岩（直接覆盖于基底之上）。该含水层中的流体由于赤铁矿的存在维持相当高的 E_h，因此具低的硫化物浓度。这便可淋取并搬运 Pb。同位素上的重 S 由硫酸盐蒸发岩的溶解、热化学还原产生并穿过上 Bonneterre 组的 Sillivan 粉砂岩，该粉砂岩覆盖于 Lamont 砂岩之上。Pb 与同位素上的轻硫穿过 Bonneterre 组的下部。当流体由 Sillivan 粉砂岩的尖灭而被迫混合时便沉淀出 PbS。

中国层控铅锌矿的硫同位素组成有如下特征：

1）硫同位素组成变化大，从富集^{34}S 的（δ^{34}S 以正值为主或全为正值）到富集^{32}S 的（δ^{34}S 以负值为主或全为负值）及处于两者之间的都有。

2）矿床的硫同位素组成受地层层位或岩性控制，共生硫化物的硫同位素组成均未达到硫同位素平衡，往往 δ^{34}S 值的关系是方铅矿＞闪锌矿＞黄铁矿。

3）硫与铅同位素组成上存在一定的相关性，一些是正相关，另一些为负相关。

4）层控矿床中硫的来源非常复杂，有来自赋矿围岩的（海水沉积的、生物成因的），也有来自基底甚至是深部地壳或地幔，但多数层控矿床的硫主要来自海水硫酸盐，是细菌还原硫酸盐的产物（陈好寿，1997）。

中国湘西地区层控型或层状钨锑金矿床的硫同位素研究也表明矿区硫化物的 δ^{34}S 值有明显差异，与矿层所处的地层层位有密切的关系，变化范围从 －12.9‰（早前震旦系冷家溪群中的西冲矿床）到 ＋40‰（晚前震旦系板溪群五强溪组中的羊皮帽、漠滨矿床）（张理刚，1997）。

二、中-高温热液矿床

多数热液硫化物矿床形成于 200℃ 以上，一些主要是由岩浆期或岩浆期后热液作用形

成的，如石英脉型、云英岩型钨矿与锡矿；一些是岩浆热液与大气降水热液相互作用形成的，如斑岩型的钨矿、铜矿、钼矿等；还一些主要由大气降水的循环加热所进行的交代蚀变作用形成，如金矿床；另外一些属接触交代作用形成的矽卡岩型矿床，如矽卡岩型铜矿、铁矿、钨矿。总之，成因复杂，由于岩浆成因上差异、围岩条件的千变万化及成矿物理化学条件的千差万别、成矿过程中硫同位素的分馏，可预见它们的硫同位素组成将存在明显的差别，反过来又可以利用这些差别来认识矿床的成因、指导找矿勘探工作。

（一）岩浆期后热液矿床

通常认为石英脉型钨矿床的矿化流体主要来自原始岩浆水（张理刚，1997）。华南16个石英脉型钨矿床中硫化物的$\delta^{34}S$值非常接近，均值接近于0，并且共生硫化物之间的硫同位素达到了平衡，计算得到的成矿流体的$\delta^{34}S$值为1‰左右，说明它们来自含钨花岗岩。

云英岩型、石英脉型锡矿的硫同位素组成变化小，硫与岩体的关系较密切，硫化物的$\delta^{34}S$在-5.3‰～+7.8‰之间（丁悌平等，1997）。

与岩浆活动有关的铅锌矿床的硫同位素组成一般变化较小，$\delta^{34}S$值或成矿流体总硫很多是在0左右，一般为-5.0‰～+5.0‰。代表性的矿床是南岭地区的水口山铅锌矿、湖南东坡铅锌矿、湖南桃林铅锌矿（陈好寿，1997）。

（二）斑岩矿床

斑岩型铜矿、钨矿、锡矿、钼矿在它们的不同成因类型矿床中占有重要的地位，以斑岩铜矿为例，其储量约占中国已探明铜储量的40%。

斑岩铜矿的硫同位素组成的特征是：

1）$\delta^{34}S$变化范围较窄，绝对值小，除个别矿床外，多数在-5.3‰～+5.5‰之间。

2）同一矿田内，矿床以及各种硫化物之间的$\delta^{34}S$值趋于一致，说明整个矿田可能具有统一的硫源。

3）中国斑岩型铜矿床的$\delta^{34}S$值与成矿岩体的时代有一定的关系：随着岩体形成时代由老变新，矿床的$\delta^{34}S$值变化范围表现出由宽变窄的趋向。

4）硫同位素组成在空间分布上具有明显的分带现象，围绕着斑岩体分布有一个环带状的硫同位组成变异晕，这种变异反映了矿物形成时的物理化学条件。

5）硫化物之间的硫同位素不平衡现象相当普遍，反映斑岩铜矿床的成矿过程是较为复杂的。

6）热液总硫的$\delta^{34}S$多接近于零，如多宝山矿床为-0.75‰，德兴矿床为-1.4‰～+0.48‰，小西南岔矿床为0，银山矿床为（+4±3)‰，铜矿峪矿床的为+10‰。

这些说明绝大多数斑岩铜矿床的硫是岩浆来源的，而铜矿峪矿床的硫可能是岩浆与地层混合来源的（陈民扬等，1997）。

以阳储岭和莲花山钨矿为代表的斑岩型钨矿，不同阶段硫化物的$\delta^{34}S$非常一致，均集中在0～+4‰之间，其成矿流体总硫的$\delta^{34}S$在0～+2‰之间，说明硫来自岩浆岩（张理刚，1997）。

（三）矽卡岩型矿床

矽卡岩型铜矿床硫同位素地球化学的特征是：

1）接触交代作用及火山热液作用形成的矽卡岩中的硫化物的$\delta^{34}S$值彼此接近，变

化范围在$-2.11‰\sim5.76‰$之间，代表性的矿床如寿王坟、铜官山、宝山；混合岩化作用形成的矽卡岩及其矿床$\delta^{34}S$值最大，为$+10.5‰\sim14.1‰$；区域变质作用形成的矽卡岩中硫化物$\delta^{34}S$平均值为$+1.9‰\sim+6.8‰$。

2）矽卡岩型铜矿不同类型的矿化组合其$\delta^{34}S$值有一定差异，一般顺序由铁铜组合→铜铁→铜矿→铜钼→铜金→铜锡矿化组合，其$\delta^{34}S$值变化从$+4.66‰\rightarrow+2.41‰\rightarrow+0.9‰\rightarrow+0.31‰\rightarrow-1.8‰$。

3）单个矽卡岩型铜矿床的$\delta^{34}S$值一般比较集中，极差不超过10‰，与岩浆硫相近，其变化是由成矿过程中热液与围岩交代作用的程度决定；同一矿床晚阶段矿石硫化物的硫同位素组成表现出有地层中含硫溶液加入的特征，$\delta^{34}S$值趋向地层硫化物的$\delta^{34}S$值。

4）多数矽卡岩型铜矿床的$\delta^{34}S$值在空间上具有明显的分带现象，以侵入体为中心呈环带状分布。

5）绝大部分矽卡岩矿床的硫源来自成矿岩体，由岩浆接触交代作用形成的矿床其$\delta^{34}S$值与成矿岩体相近；而区域变质作用形成的矽卡岩其原始物质为海相古火山喷发沉积物，硫同位素组成上表现出有深成与生物两者兼有的特征；混合岩化作用形成的矽卡岩及矿物的$\delta^{34}S$值表现出生物成因的特点，反映硫主要来自受混合岩化影响的地层（陈民扬等，1997）。

接触交代型钨矿床在华南，产于燕山期花岗岩与中、上泥盆统灰岩的侵入接触带附近，主要为单一的白钨矿矿床，代表性的矿床有瑶岗仙、宝山、新田岭。少数为较复杂的黑（白）钨复合型矿床，以湖南柿竹园矿床为代表。柿竹园矿床中辉钼矿与辉铋矿的硫同位素组成在$+1.4‰\sim+6.3‰$之间。从早到晚，辉铋矿的$\delta^{34}S$值呈现明显的起伏变化，很可能与成矿流体的pH值变化有关。估计pH值偏碱性（7.5左右）时，成矿流体的总硫的$\delta^{34}S$值为+1‰左右，类似于脉型钨矿床（张理刚，1997）。

（四）深循环大气降水、变质热液型矿床

一些热液型金矿床、铀矿床、萤石矿床它们的形成年龄与所赋存的岩体年龄存在较大的时差，即明显较岩体年轻，涂光炽（1997）将它们划为改造型矿床。同位素研究表明它们的流体多数来自被加热的深循环大气降水或地层中的变质流体。

花岗岩型铀矿床的内带黄铁矿的$\delta^{34}S$值接近于花岗岩的硫同位素组成，说明热液中的硫可能来自岩浆硫，但一些可能有海相硫酸盐的硫混入；还有一些为负值，具生物硫的特征，可能与岩体的围岩地层有关；一些矿床从正到负的$\delta^{34}S$值均存在，变化较大，也说明了地壳硫的存在。一些火山岩型铀矿床的黄铁矿的硫同位素组成从$-5‰$到$-20‰$，看起来是大气降水淋滤有关岩石形成了成矿热液（李耀菘，1997）。

金矿床的硫同位素研究表明（王义文，1997）：

1）与太古宙绿岩建造有关的复成热液金矿床，其硫同位素组成受矿源层（岩）硫同位素背景值和变质相制约，它们的$\delta^{34}S$值接近陨石值，平均为$-2‰\sim+6‰$，共生硫化物之间基本达到了硫同位素平衡；与矿源层相比，矿石略富重硫。

2）沉积-变质热液金矿床的矿石硫同位素组成以变化大与远离陨石值为特征，$\delta^{34}S$平均为$-13‰\sim+11‰$；矿石硫同位素组成与容矿地层的硫同位素背景值有依赖关系。随着大气降水参与成矿作用，矿石的$\delta^{34}S$值急剧向负值方向演化。

3）受显生宙某些特定层位控制，又与花岗岩类侵入体有密切关系的复成热液金矿床，

其硫同位素组成表现出明显的二重性，即一方面受区域性矿源层硫同位素背景值影响，在同一个金矿化集中区矿床硫同位素组成表现出某些地区性特征；另一方面矿石硫同位素组成又明显受花岗岩类侵入体影响，环绕侵入体呈现分带性。如龙水金矿区赋存于大宁花岗岩中的张公岭金银矿的平均 $\delta^{34}S$ 值为 +1.4‰，位于岩体接触带上的龙水金矿床的平均 $\delta^{34}S$值为 +0.5‰，而远离接触带的金矿点其硫化物的 $\delta^{34}S$ 值可低至 −12‰。

4）胶东地区与交代－深熔花岗岩（混合花岗岩）有关的混合岩化热液金矿床的硫同位素组成受矿源层（胶东群）硫同位素背景值（平均 $\delta^{34}S$ 值为 +7.4‰）影响。共生硫化物间的硫同位素分配达到平衡。多数矿床的平均 $\delta^{34}S$ 值为 +5‰～+12‰，计算得到的成矿流体总硫的 $\delta^{34}S$ 值为 +10‰，与玲珑混合花岗岩的硫同位素（平均 $\delta^{34}S$ = +9.5‰）基本一致。统计表明：胶东西北部石英脉型金矿床（玲珑式）的 $\delta^{34}S$ 平均为 +5‰～+7‰，黄铁绢英岩型（焦家式）金矿床的 $\delta^{34}S$ 平均为 +8‰～+12‰；$\delta^{34}S$ 值平均＜5‰的硫化物矿化多与银、多金属矿化有关。

5）重熔、同熔岩浆热液金矿床，不论其与中－酸性小侵入体有关，还是与火山岩、次火山岩有关，其矿石硫同位素组成皆具深源硫特征，绝大多数矿床的 $\delta^{34}S$ 值平均为 +1‰～+5‰。随着成矿作用接近地表，矿床的 $\delta^{34}S$ 变异增大，当有大气降水参与成矿作用时，矿石硫同位素组成可发生巨大变化，向富集轻硫的方向演化。

6）热水溶滤金矿床以 $\delta^{34}S$ 值变化大，可正也可负，但多数矿床以富集重硫为特征。同一矿床不同成矿阶段、同一矿床不同含硫矿物之间硫同位素不平衡，是近地表开放条件下形成的。

三、岩浆硫化物矿床

与基性-超基性岩有关的铜镍硫化物矿床是非常重要的一类有色金属矿产，尽管基性-超基性岩是由地幔物质形成的，产于其中的矿床也一直认是岩浆熔离矿床，为典型的岩浆矿床或叠加了岩浆期后热液成矿作用。但是，同位素地球化学研究表明成矿作用与物质来源并非完全与岩浆活动有关，它们是多成因的。分布于全球三大洲的五个超大型铜镍硫化物矿床的硫同位素组成表明：三个矿床的硫并非来自岩浆，而是来自超基性-基性岩石所侵入的围岩（涂光炽，1997）。

一些与基性-超基性岩有关的代表性铜镍硫化物矿床的硫同位素组成如表 14-2 所示。从所列数据可知，按其硫同位素组成可以分出两类：一类硫同位素组成与陨石硫的同位素组成有显著的差别，如四川的力马河、陕西煎茶岭、西伯利亚的诺里尔斯克；另一类矿床的硫同位素组成具有陨石硫的特征，世界上大多数基性－超基性岩中的铜镍硫化物矿床属此类（陈民扬等，1997）。

具有陨石硫特征的铜镍硫化矿床，尽管产于不同的地质构造单元、形成时代各异，其硫同位素组成却具有一些共同的特征：

1）各矿床的硫同位素组成变化小，多数矿床的在变化极差小于 5‰。

2）同一矿床内不同类型矿石之间及不同矿物间硫同位素组成的差别很小，说明整个成矿过程是在高温条件下进行的。

3）围岩与岩体在硫同位素组成上一般具有明显的差别。

西伯利亚诺里尔斯克、中国陕西煎茶岭、四川力马河铜镍硫化物矿床的硫同位素组成明显不同陨石硫，说明它们有独特的形成机理。

表 14-2　一些基性-超基性岩中铜镍硫化物矿床的硫同位素组成

矿　　床	样品数/个	$\delta^{34}S$/‰	极差/‰
红旗岭 1 号岩体	70	−1.0～+0.6	1.6
红旗岭 7 号岩体	8	−1.1～+0.2	1.3
金　川	24	−4.8～+0.9	5.7
喀拉通克 1 号岩体	83	−1.5～+1.8	3.3
喀拉通克 2 号岩体		+0.2～+0.4	0.2
赤柏松	18	−1.6～+1.5	3.1
核桃河	14	−0.3～+3.2	3.5
黄山东	24	−0.8～+2.8	3.6
宝　坛	7	−5.0～+4.0	9.0
力马河	36	+1.5～+13.2	11.7
金　厂	8	−3.0～−5.5	2.5
煎茶岭	47	+6.1～+17.0	10.9
萨德伯里	20	+0.2～+2.5	2.3
斯蒂尔沃特	5	0～+1.2	1.2
贝辰加	39	−0.6～+3.5	4.1
诺里尔斯克 1 号岩体	48	+4.9～+10.6	5.7
塔尔纳赫	126	+2.7～+16.3	13.6

（据陈民扬等，1997）

诺里尔斯克铜镍硫化物矿床硫同位素组成上富集重硫，显著高于地幔硫的同位素组成。这说明矿床中的硫不是岩浆中本身固有的，是岩浆向岩石圈侵位过程中同化了围岩中的硫。其依据是该区泥盆纪—志留纪富含石膏-硬石膏；早古生代—晚元古代的含沥青岩层也是理想的硫源层；一些岩体尽管镍含量高，但因硫含量低（仅 0.03%），没能形成矿床，镍几乎均以硅酸镍的形式存在于硅酸盐矿物中。

陕西煎茶岭铜镍硫化物矿床的赋矿岩体为蛇纹岩、滑石菱镁岩、石英菱镁岩及透闪石岩，原岩可能为纯橄榄岩和斜方辉橄岩。在岩体南侧及中部有后期的花岗斑岩岩株及钠长斑岩岩脉穿插，矿体群与钠长斑岩产状一致。矿石硫化物的 $\delta^{34}S$ 值变化范围不大，平均为 +8.95‰。变质超基性岩体中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值主要在 +8.0‰～+13.2‰之间。后期酸性岩浆岩中浸染状黄铁矿及黄铁矿－磁黄铁矿细脉的 $\delta^{34}S$ 值在 +8.3‰～+13.1‰之间。而地层中的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值为 +5.6‰ +20.9‰。矿体、超基性岩体、后期酸性岩体及地层围岩在硫同位素组成上是相近的，说明富含黄铁矿的地层围岩可能是煎茶岭铜镍矿床及岩浆岩的硫源。Sm-Nd 等时线揭示超基性岩形成于元古宙（927±49Ma），花岗斑岩的 Rb-Sr 等时年龄（400±44Ma）说明酸性岩体是要晚得多的加里东期岩浆活动的产物。酸性岩浆活动不仅同化混染了部分围岩物质，同时也可使地层围岩中的部分硫活化为挥发性组分；富含硫的岩浆热液沿裂隙进入超基性岩体中，与硅酸盐矿物反应形成镍硫化物（陈民扬等，1997）。

四、沉积硫化物矿床

中生代在中国东部大陆边缘活动带中形成了一系列断陷沉积盆地，堆积了以陆相为主的红色含盐、含油建造。在滇中、湘中南沉积盆地中形成了一些含铜砂岩型矿床，如云南

大姚六苴、凹地苴、四川会理大铜厂（白垩系）、湖南麻阳九曲湾（白垩系）、常宁柏坊（白垩系）等铜矿。含矿层多赋存于盆地中含煤建造之上的杂色砂岩中，上覆红色含盐建造（陈民扬等，1997）。

以云南六苴砂岩铜矿为例，该矿床分布于滇中中生代红色盆地上白垩统马头组六苴段砂岩中。含铜建造出现在古气候由温湿含煤建造向干热含盐建造的转换时期。含矿地层岩性分层：下层为紫色中厚层状中细粒砂岩，底部为砾岩或砾石质粗砂岩；中部浅色层由灰白色粗粒砂岩，夹细粒砂岩与多层砾石质砂岩透镜体，铜矿体主要赋存其中；上紫色层为紫色中厚层状中细粒砂岩，夹砾石质及粉砂岩透镜体。矿体呈层状，透镜状沿层产出，金属矿物以辉铜矿为主，斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿次之，以胶结物形式浸染于砂屑间。矿石呈条带状、层纹状、细粒浸染状构造，显示成岩作用生成。在后期成矿构造发育地段见脉状矿体分布于断裂带中，矿石呈斑点状、团块状、脉状构造，显示改造作用富集。矿质来源有古陆远源矿源岩和近源矿源层（赋矿层与上伏紫色层）。硫同位素研究表明，尽管样品采集点相距很近，彼此之间仅相隔数米至十余米，但它们的 $\delta^{34}S$ 却变化很大，由最大值 −14.7‰到最小值 −30.9‰，极差达 16.2‰。另一特征是，相对陨石硫富集 ^{32}S，$\delta^{34}S$ 值都为大的负值。类似的特征在其他砂岩铜矿床也可见到，如牟定郝家河矿床的 $\delta^{34}S$ 值在 −2.0‰～−8.0‰区间内变化；会理大铜厂含铜砂砾岩矿床的 $\delta^{34}S$ 值的变化范围为 +0.2‰～−15.5‰。但是，并非所有砂岩型铜矿都是如此，例如滇南赋存于陡山沱组中的烂泥坪砂砾岩型铜矿床中五个黄铜矿标本，它们的 $\delta^{34}S$ 值，除一个为 −1.5‰较低外，其余均为正值，且变化大，富集 ^{34}S，$\delta^{34}S$ 值在 +6.2‰～+19.5‰之间。

硫同位素组成变化大的原因可能是生物作用的结果。自然界硫的氧化还原过程中，厌氧细菌起着重要作用，当厌氧细菌把硫酸盐还原为硫化氢的过程中，在室温条件和封闭系统环境中，由细菌还原硫酸盐产生硫化氢之的过程中同位素差别最大可达 60‰以上，硫酸盐和硫化氢生成物还可继续以如下方式进行同位素交换：



$$^{32}SO_4^{2-} + H_2{}^{34}S \rightleftharpoons {}^{34}SO_4^{2-} + H_2{}^{34}S \qquad (14-1)$$

这项交换反应与温度有关，在 25℃时，其反应平衡常数为 1.073，1000℃时降为 1.006。自然界中这种同位素交换反应与氧化-还原作用是同步反复进行的，结果可以造成同位素分馏倍增，使细菌成因的硫化氢富集 ^{32}S，其 $\delta^{34}S$ 值在宽的范围内不规则地分布。

含铜砂岩形成时的环境有利于植物的茂密生长，这从矿区内上三叠统含煤建造的存在可得到证明，它们的残骸为细菌提供了生存条件，红色岩层中含铜层位的褪色现象可能就是在细菌还原硫酸盐时生成的硫化氢将当地的 Fe_2O_3 还原成 FeO 的结果：



$$9H_2S + 2Fe_2O_3 + 3O_2 \longrightarrow 4FeS_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ + 8H_2O \qquad (14-2)$$

这种褪色现象是相当可靠的找矿标志。关于这类矿床的成因认识比较一致，大多数研究者认为是同生沉积矿床或沉积岩中同生分散的铜经过后期聚集生成的矿床，但也有热液成因的见解。

第十五章　硅、氮、硼、锂同位素地球化学

近年来随着一些新的分析流程的建立与完善，硅、氮、硼、锂同位素的变异已逐步应用于岩石、矿床的成因研究中，并取得了许多新的认识与进展。但是，与前面介绍的稳定同位素相比，这些同位素的应用仍比较局限。

第一节　硅同位素地球化学

早在20世纪50年代就开始了探索性的硅同位素地球化学研究，但由于其分馏小、实验技术上的困难以及理论计算和实测结果存在较大的差别等原因一直进展缓慢。但20世纪70和80年代由月岩、陨石中同位素的不均一性研究引起了硅同位素研究的新兴趣。目前这项研究总的来说仍处于萌芽阶段，国际上仅有少数实验室进行这方面的工作。我国于80年代末建成了一个装置，提高了分析精度，并开展了大量的地球岩石和矿物的硅同位素组成及其地质应用研究，积累了较丰富的资料（丁悌平等，1994）。

硅的原子序数为14，自然界硅有4个稳定同位素：^{28}Si、^{29}Si和^{30}Si、^{32}Si，其中^{32}Si为放射性同位素。前三个稳定同位素的相对丰度分别为：92.23%、4.67%、3.10%。硅同位素的相对质量差不小，但硅的化学性质不活泼，且在化学反应中价态不变，所以同位素分馏很有限。已知自然界中硅同位素分馏不超过7‰（图15-1）。

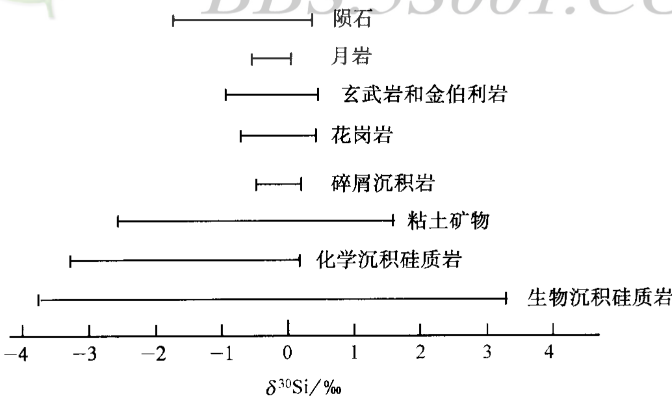


图15-1　自然界不同物质的硅同位素组成
（据丁悌平，1997）

硅同位素的平衡分馏很不显著。但月岩和地球火成岩中造岩矿物间的硅同位素组成存在差别，表明存在小的平衡分馏。

目前硅同位素分析主要有两类：一类是气体同位素质谱分析，属于常规分析方法，适合于所有含硅样品研究；另一类是离子探针质谱分析，用于微区硅同位素分析，该方法精

密度较差，目前只用于陨石硅同位素研究。气体同位素质谱分析时，一般将样品用 BrF_5 作为氟化剂与硅酸盐或氧化物反应生成 SiF_4，类似于硅酸盐氧同位素分析。所不同的是增加了 SiF_4 的回收与提纯步骤（丁悌平等，1994）。

一、自然界硅同位素的分馏

尽管硅同位素之间的质量差不小，但硅在自然界以 +4 的状态出现，并主要形成 Si—O 键，不形成气态化合物，因此，在地球上它的同位素之间的分馏不如氢、氧、硫、碳、氮等元素的同位素那样显著。对陨石、月球样品的研究发现：月壤颗粒的表面在富集 ^{18}O 的同时也富集了 ^{30}Si；陨石中的 SiC 具高达 110‰的 $\delta^{30}Si$ 值。在分析精度提高后，发现地球上有关岩石、矿物间存在可识别的硅同位素分馏。

迄今为止，对不同含硅化合物间硅同位素平衡交换的理论计算非常少。仅有的理论计算表明在 300℃左右的条件下，石英有可能比共生的黄玉富含 6‰的 ^{30}Si；温度增高到 380℃左右时，其富集程度约为 5‰。1000℃下，富硅相（偏硅酸盐）有可能比贫硅相（正硅酸盐）富含 ^{30}Si（Grant，1954）。

实际观测表明：月岩中长石的 $\delta^{30}Si$ 一般比辉石的高 0.2‰左右；花岗岩中共生石英、长石、白云母和黑云母的 $\delta^{30}Si$ 值的关系是：石英＞长石＞白云母＞黑云母。硅同位素这种关系与 $\delta^{18}O$ 的变化规律是一致的。在变质岩中岛状硅酸盐石榴子石的 $\delta^{30}Si$ 值低于层状硅酸盐黑云母的；在内蒙古白云鄂博矿床中见到的 $\delta^{30}Si$ 值的关系是钠长石＞钠闪石＞钠辉石，说明硅氧四面体聚合程度的降低其 $\delta^{30}Si$ 减小。在云南西盟锡矿床矿石中石英的 $\delta^{30}Si$ 值均高于是气石的，平均相差 0.7‰～0.8‰。平衡分馏总的规律是：

1）^{30}Si 富集的顺序是架状硅酸盐＞层状硅酸盐＞链状硅酸盐＞岛状硅酸盐，与 ^{18}O 的富集顺序是一致的。

2）硅同位素平衡分馏的范围变化小，硅酸盐矿物与二氧化硅之间最大分馏不超过 1‰。

3）正硅酸盐熔浆与偏硅酸盐熔浆之间的硅同位素分馏，花岗岩类岩石的 $\delta^{30}Si$ 值普遍高于玄武岩类岩石的可能反映了这种分馏作用（丁悌平等，1994）。

对硅同位素而言，可能动力学分馏占有重要的地位。这些动力学分馏包括蒸发与凝聚作用、溶解与沉淀作用、生物作用、陨击作用等。

1）蒸发-凝聚过程的硅同位素。固相－气相反应对于行星形成来说是基本的反应。实验表明当用辉石和橄榄石作为原料，在真空炉中进行蒸发与凝聚实验时，发现在高温下（＞1100℃）形成的凝聚物比原料富含 ^{30}Si；随着温度的下降，凝聚物逐渐富集 ^{28}Si；在 400℃时形成的凝聚物比 1100℃的凝聚物的 $\delta^{30}Si$ 值低 40‰。

2）溶解-沉淀过程的硅同位素。这种硅同位素分馏在热液和热水成矿作用中具有非常重要的意义。Douthitt（1982）根据海绵骨针、蛋白石泉华和粘土矿物相对溶液富集 ^{28}Si 的现象，推测 $\alpha_{蛋白石-溶解硅}$ 可能为 0.9963～0.9969，即 $\Delta_{蛋白石-溶解硅}$ 为 −3.7～−3.1。如果含硅溶液的 $\delta^{30}Si$ 为 0，沉淀出的氧化硅的 $\delta^{30}Si$ 值可以是 −3‰～+6‰。

3）生物作用中的硅同位素。生物中的硅表现出相当大的变化，海绵的 $\delta^{30}Si$ 值变化于 −1.2‰～−3.7‰之间，木贼的 $\delta^{30}Si$ 值为 0.5‰～2.5‰，硅藻土的 $\delta^{30}Si$ 值为 −0.2‰～−1.1‰，放射虫硅质岩的 $\delta^{30}Si$ 值为 −0.6‰～0.8‰，竹属的 $\delta^{30}Si$ 值为 −1.7‰，而硅化球状叠层石的 $\delta^{30}Si$ 值为 2.4‰～3.4‰。

4）陨石轰击月球表面岩石引起的硅同位素分馏。在月岩受到陨石轰击而破碎形成月壤的过程中，产生硅同位素动力学分馏，使得月壤富含^{30}Si，其$\delta^{30}Si$值的变化幅度可达30‰。

二、陨石和月岩的硅同位素地球化学

陨石全岩相对于NBS-28标准的$\delta^{30}Si$值变化于－1.8‰～＋0.3‰的范围内，平均值为－0.5‰。C3型碳质球粒陨石中的富钙、铝包体（CAI）的$\delta^{30}Si$值为－3.5‰～7.0‰（图15-2）。如此大的变化范围不能用气-固相或气-液相间平衡同位素分馏效应解释，因为理论估计在相应温度下的分馏为2‰左右（Clayton，1986）。因此，这种分馏应是动力学分馏机制。

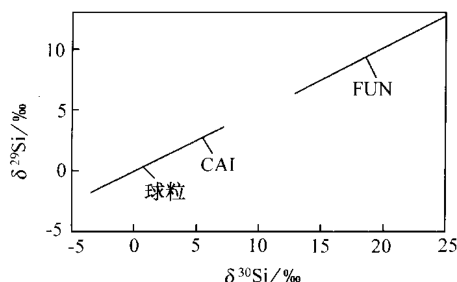


图15-2 碳质球粒陨石中富钙、铝包体（CAI）的硅同位素协变图
（据丁悌平，1997）

富钙、铝包体的硅同位素组成，从正、负两方面偏离太阳系平均值（$\delta^{30}Si=-0.5‰$）。负值常见于细粒包体中，而正值见于粗粒包体中。这可能说明了粗粒包体代表着蒸发作用，而细粒包体主要是凝聚作用的结果。

在陨石全岩和包体中，所含硅的$\delta^{29}Si$值与$\delta^{30}Si$值之间存在着1∶2的关系（图15-2），说明它们主要受与质量有关的同位素分馏作用的制约。

由离子探针质谱对陨石中碳化硅（SiC）的测定表明：它的硅同位素组成上的变化与质量无关。所分析的陨石SiC中，硅同位素组成$\delta^{29}Si$值有很大的变化，极差达144.2‰（－20‰～124.2‰），$\delta^{30}Si$值的变化极差达98.4‰（－23‰～75.4‰）。在$\delta^{29}Si$-$\delta^{30}Si$协变图上，Orgueil与Murchison碳质球粒陨石用CFNP（CF：1M/L HCl 10M/L HF；N：浓HNO_3；P：煮沸$HClO_4$）处理过的残渣内粗片状SiC的数据点是一条与质量分馏线相交的直线（图15-3），说明片状SiC的硅同位素组成是非质量的同位素分馏。Stone等（1991）认为这种关系反映了两种硅同位素组成不同的物质以不同比例的混合。由于单个晶体中没有发现同位素不均一现象，Stone等进而认为不同颗粒间的同位素不均一，也许反映形成时一种气相不均一，或者形成后与某种气相物发生过硅同位素交换。

图15-4表示Orgueil和Murchison陨石CFNP残余物中某些细粒SiC的硅同位素组成。这些组分比粗粒部分的数据要分散得多，说明在细粒SiC中，除了含有与粗片状SiC的硅同位素组成相似的颗粒外，还存在两种以上不同同位素组成的组分：一种$\delta^{30}Si>0$，$\delta^{29}Si<0$；另一种$\delta^{30}Si>0$，$\delta^{29}Si>0$。

图15-5表示Indarch陨石（顽火辉石球粒陨石）的CFNP处理后残余相的$\delta^{29}Si$-$\delta^{30}Si$之间的关系。其中粗粒SiC中的同位素组成基本在一条通过地球正常硅值的质量分馏线周围，细粒的SiC集合体的数据点也围绕正常质量分馏线分布。这说明Indarch陨石中的硅基本上为正常硅。但某些数据点偏离质量分馏线较远，可能表明有某些异常硅的存在。

这些说明：碳质球粒陨石和顽火辉石球粒陨石含有完全不同的SiC。碳质球粒陨石中的SiC的硅同位素组成明显异常，它们不是太阳系物质，而是外来的。此线可解释为混合线，富^{28}Si组分是从前一代恒星继承来的，富^{29}Si和^{30}Si组分由He燃烧产物的中子捕获而

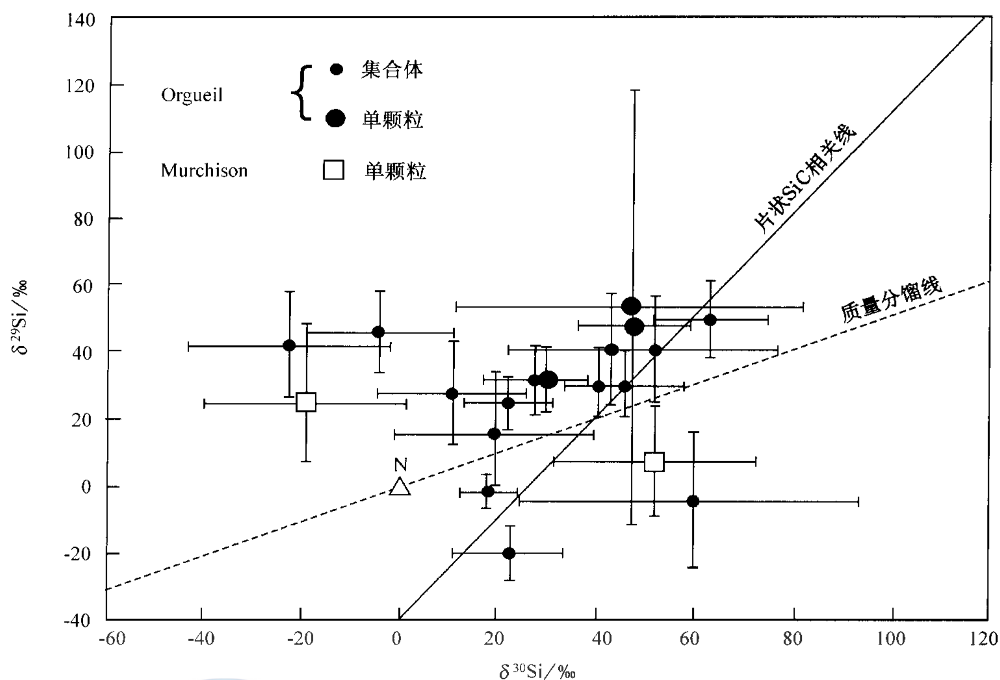


图 15-3　Orgueil 和 Murchison 陨石中粗粒片状 SiC 的 $\delta^{29}Si$-$\delta^{30}Si$ 协变图
（据丁悌平，1997）
N—正常硅；——样品相关线；…… 质量分馏线

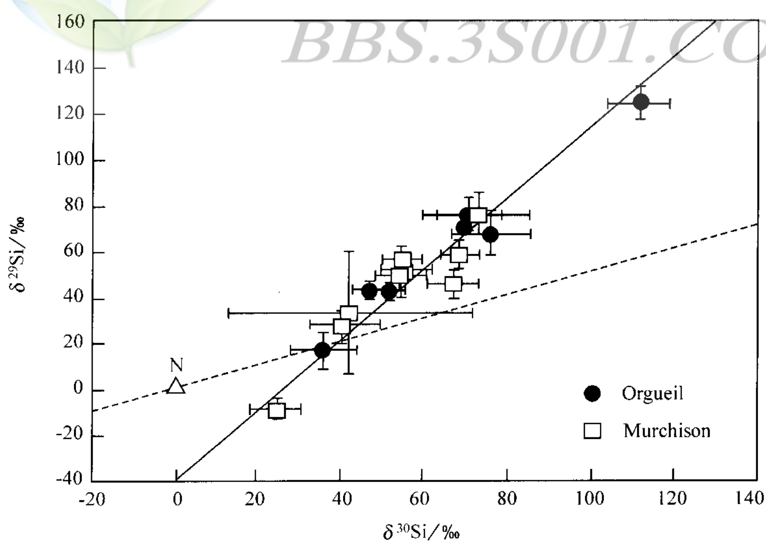


图 15-4　Orgueil 和 Murchison 陨石中细粒 SiC 的 $\delta^{29}Si$-$\delta^{30}Si$ 协变图
（据丁悌平，1997）
N—正常硅；——样品相关线；…… 质量分馏线

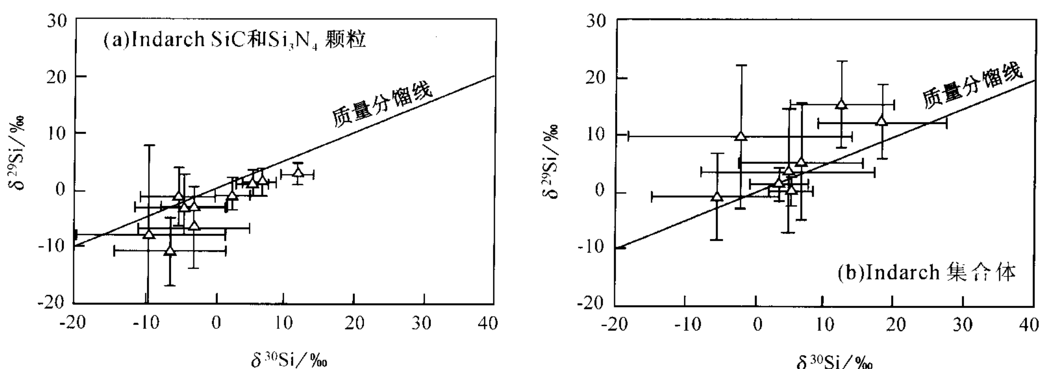


图 15-5 Indarch 陨石中 SiC 的 δ^{29}Si-δ^{30}Si 协变图

（据丁悌平，1997）

（a）粗粒 SiC 及 Si_3N_4；（b）细粒 SiC 集合体；N—正常硅；——质量分馏线

形成。碳与硅同位素组成之间无相关关系，所以它们或者在一个恒星的不同演化阶段形成，或者是形成于不同恒星物质之间的混合物。

月球岩石和土壤的硅同位素组成的特征是：

1）月岩和月球玻璃的 δ^{30}Si 值变化于 −0.1‰～−0.5‰之间，平均值为 −0.45‰，与陨石的平均值很接近。

2）月岩角砾的 δ^{30}Si 值变化于 0～−0.5‰，平均为 −0.25‰，略高于全岩平均值。

3）月壤的 δ^{30}Si 值变化于 0.1‰～−0.6‰之间，平均为 −0.15‰，高于月岩角砾的 δ^{30}Si 值。

这种由月岩→角砾→月壤，δ^{30}Si 依次增高的现象被认为是月岩在微陨石和宇宙射线轰击下破碎时，轻同位素^{28}Si 优先丢失而引起的分馏（Epstein & Taylor，1971）。表层土壤的 δ^{30}Si 值变化最大，接近月表的灰色土壤 δ^{30}Si 值有比较明显的变化，而底部的白色土壤 δ^{30}Si 值变化不明显说明了是月壤化过程中^{28}Si 优先逸失而引起的。

玻璃陨石两个样品的硅同位素分析表明其 δ^{30}Si 为 −0.1‰～0.3‰，说明了该类陨石是地表岩石受陨石轰击形成的。

三、火成岩与变质岩的硅同位素地球化学

火成岩中 δ^{30}Si 变化很小，说明岩浆作用过程中硅同位素没有大的分馏。玄武岩和辉长岩中 δ^{30}Si 的变化范围为 −1.0‰～0.3‰（丁悌平等，1994），玄武岩平均 δ^{30}Si 值为 −0.63‰，略低于普通球粒陨石与月岩的平均值；玄武安山岩、辉长岩的平均 δ^{30}Si 值为 −0.5‰。中国三个金伯利岩样品的 δ^{30}Si 为 0.2‰～0.4‰，平均 δ^{30}Si 值为 0.3‰。花岗岩的 δ^{30}Si 范围为 −0.7‰～0.4‰，平均 δ^{30}Si 值为 −0.12‰，没有发现 I 型和 S 型花岗岩的 δ^{30}Si 之间有显著差异，花岗岩类的 δ^{30}Si 比基性岩类的略高。

角岩、板岩、片岩的硅同位素分析表明在变质过程中能保存原岩的硅同位素组成。内蒙古地区采自白云鄂博的 3 个板岩 δ^{30}Si 值在 −0.6‰～−0.1‰的范围内，炭窑口矿区碳质板岩的 δ^{30}Si 值为 0.2‰。它们均处于粘土岩硅同位素组成范围内。片岩的 δ^{30}Si 值在 −1.1‰～0.4‰的范围内，一些由火成岩变质形成，一些由沉积粘土岩变质而来。陕西银

硐子与江西西华山角岩样品的 $\delta^{30}Si$ 值在 -0.4‰～0.1‰之间。

内蒙古赤峰红花沟、辽宁弓长岭与青城子的斜长角闪岩的 $\delta^{30}Si$ 值在 -0.6‰～0.1‰，与基性火成岩的 $\delta^{30}Si$ 值变化范围相一致。

变粒岩、浅粒岩、片麻岩的 $\delta^{30}Si$ 值均与花岗岩类的岩石相近。

在变质岩的共生矿物中可见到硅同位素的分馏，如加拿大安大略省 Helmo 金矿区的石英绢云母片岩中石英和云母间多数情况下是石英的 $\delta^{30}Si$ 值高于云母的，也存在相反或两者相同的情况。辽宁青城子石榴黑云片岩中黑云母的 $\delta^{30}Si$ 值均比石榴子石的高出 0.6‰左右（丁悌平等，1994）。

四、沉积岩的硅同位素地球化学

（一）碎屑沉积岩

石英岩与石英砂岩的硅同位素组成均一，$\delta^{30}Si$ 值为 -0.2‰～0.2‰，平均 $\delta^{30}Si$ 值 0。石英岩与石英砂岩的这些硅同位素特征与它们由花岗岩风化残余的石英所形成是一致的。

粘土矿物的 $\delta^{30}Si$ 值比较分散，最低为 -2.6‰，最高可达 0.1‰，但总体上为负值。不同成因的粘土矿物在硅同位素组成上存在明显的差别：热液蚀变形成的高岭土其 $\delta^{30}Si$ 值为 -0.1‰～0.1‰，接近花岗岩的 $\delta^{30}Si$ 值；风化形成的高岭土之 $\delta^{30}Si$ 值为 -1.9‰～-0.1‰，明显向负值方向偏移，反映风化作用过程中存在明显的硅同位素分馏（丁悌平等，1994）。

（二）化学沉积硅质岩

硅华、海底黑烟囱硅质沉积物与含铁石英岩是典型的化学沉积硅质岩。硅华形成于热泉出口，主要以蛋白石的形式出现。黑烟囱是指在海槽、洋中脊地热系统中涌出的黑色高温含金属热液。含铁石英岩是前寒武纪较广泛出现的条带状沉积铁建造。

硅华的 $\delta^{30}Si$ 有很大变化范围，为 -3.4‰～0.2‰。但即使同一地热区，硅质泉华的 $\delta^{30}Si$ 值也有相当大的变化，例如云南腾冲为 -0.6‰～0.7‰，美国黄石公园为 -0.7‰～-1.9‰，美国内华达 Steamboat 泉的硅华其 $\delta^{30}Si$ 值为 -1.2‰～0.1‰。硅华硅同位素的这些特征表明它们由不同地热区源岩与沉淀的条件和环境决定（丁悌平等，1994）。

近年发现的洋底地热系统是现代成矿作用正在进行的地点。马里亚纳海槽位于西太平洋的关岛附近，为一条近南北向的海槽。沿海槽扩张轴有拉斑玄武岩分布，岩石中的气孔为黄铁矿、石英、蛋白石和方解石所充填。在水深 3600～3700 m 处的玄武岩裂隙溢口附近，有一些活动性的海底热液烟囱物。这些烟囱物以硅质为主，呈黄褐色，间有黑色、灰白色或蓝色，呈块状或疏松土状。烟囱物高约 2 m、直径 50～70 cm。黑烟囱硅质沉积物的 $\delta^{30}Si$ 为 -3.1‰～-0.4‰，高值接近于玄武岩值，低值与陆地硅华的相似。高于 100℃ 的采样点的样品的 $\delta^{30}Si$ 高（-0.4‰～-0.6‰），而低于 100℃ 的"烟囱"样品 $\delta^{30}Si$低而分散（-0.6‰～-3.1‰）。冲绳海槽黑烟囱硅质沉积物的 $\delta^{30}Si$ 为 -2.8‰～0（丁悌平等，1994）。

对弓长岭、冀东和加拿大苏必利尔条带状沉积铁建造（BIF）的分析表明，条带状磁铁石英岩的 $\delta^{30}Si$ 为 -2.2‰～-0.8‰，明显低于含矿围岩（斜长角闪岩、混合花岗岩、云母浅粒岩和云母石英岩）的 $\delta^{30}Si$ 值。

条带状磁铁石英岩的 $\delta^{30}Si$ 值为负，与硅华（-3.4‰～0.2‰）、海底"黑烟囱"沉

淀物（$-3.1‰\sim-0.4‰$）相似，在 SiO_2 从溶液沉淀过程中，存在着动力学同位素分馏，沉淀的 SiO_2 较溶液中残留的有较轻硅同位素组成（丁悌平等，1994）。

（三）生物成因硅质沉积物

生物在硅的地球化学循环中起着重要的作用。硅是许多有机物中的微量元素，在某些植物中可达百分之几，在许多生物体中，硅以蛋白石形式出现。已知含硅最多的生物有木贼和竹等维管植物、硅藻、海绵和放射虫等。生物硅的 $\delta^{30}Si$ 在地球上有最大的分馏，总范围为 $-3.7‰\sim2.5‰$。不同生物在硅同位素组成上有各自的特征，木贼的 $\delta^{34}Si$ 值为 $0.5‰\sim2.5‰$，均为正值。竹属一个样品的 $\delta^{30}Si$ 为 $-1.7‰$。硅藻土的 $\delta^{30}Si$ 值为 $-0.2‰\sim-1.1‰$。太平洋中部沉积物中3个放射虫样品的 $\delta^{30}Si$ 值为 $0.2‰\sim0.3‰$。海绵骨针的 $\delta^{30}Si$ 值为 $-3.7‰\sim-1.2‰$，显示具有最低的 ^{30}Si 含量。

生物沉积是晚前寒武纪以来 Si 从大洋水中析出的主要途径。硅藻土的 $\delta^{30}Si$ 范围为 $-1.2‰\sim1.4‰$。硅藻控制着大洋中硅的循环，硅藻的硅同位素研究可提供关于过去大洋硅循环的信息。南大洋的三个钻孔中硅藻蛋白石的硅同位素测定给出平行的结果（图 15-6），代表末次冰期开始的钻孔下部为中等大小的 $\delta^{30}Si$ 值，在最大冰期时 $\delta^{30}Si$ 最小，然后再逐渐增加到现在（间冰期）值 $1.2‰\sim1.5‰$。在如南大洋这样的轻微成层的海洋中，可以用瑞利模式描述可溶解硅的消耗和硅同位素组成的变化，随着溶解硅的消耗，$\delta^{30}Si$ 增加。上述钻孔中的 $\delta^{30}Si$ 随深度的变化正可以用这样的模式解释，说明最大冰期时大洋中硅酸的利用率最低，钻孔中蛋白石百分含量和有机碳 $\delta^{13}C$ 值平行于 $\delta^{30}Si$ 变化对此模式提供了旁证（De la Rocha 等，1998）。

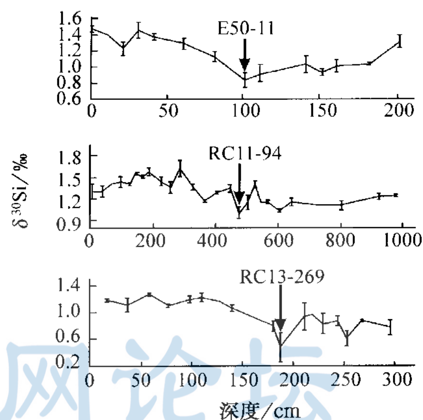


图 15-6 南大洋钻孔中硅藻蛋白石的硅同位素组成与深度的关系（据丁悌平，1997）

放射虫硅质岩是生物沉积硅质岩的一种主要类型，产出时代从早寒武世到现代。中国放射虫硅质岩的 $\delta^{30}Si$ 范围为 $-0.6‰\sim1.1‰$，硅同位素与其生成环境有关：深海放射虫硅质岩往往具较低的 $\delta^{30}Si$ 值，而浅海或半深海放射虫硅质岩具有较高的 $\delta^{30}Si$ 值（丁悌平等，1994）。

在华北中元古代地层中的硅化球状叠层石的 $\delta^{30}Si$ 值为 $2.4‰\sim3.2‰$，这些是目前地球上最富 ^{30}Si 的样品。究竟是指示地质环境还是地质时代，有待进一步研究。

中国不同时代硅质岩的硅同位素研究表明：一类 $\delta^{30}Si$ 值在 $-0.5‰\sim0.1‰$ 之间，与火山岩及深海放射虫硅质岩的范围相同，代表性的岩石是秦岭地区泥盆纪喷气沉积矿床中的硅质岩；另一类的 $\delta^{30}Si$ 值在 $0.3‰\sim1.3‰$，与浅海及半深海放射虫硅质岩的变化范围相同，这类岩石往往与碳酸盐岩石共生，为浅海相岩石。少量的硅质岩的 $\delta^{30}Si$ 值达 $1.6‰\sim2.5‰$。碳酸盐岩中的微量硅、硅质条带及结核的硅同位素测定表明，一类的 $\delta^{30}Si$ 值为 $-0.8‰\sim0.1‰$，与火山岩及深放射虫硅质岩的相似，代表性的有白云鄂博、青城子矿区的样品，这些碳酸盐岩层中都夹有火山产物或海底热水沉积物；另一类的 $\delta^{30}Si$ 值为 $1.1‰\sim2.8‰$，相当于硅化球状叠层石的变化范围（丁悌平等，1994）。

第二节　氮同位素地球化学

氮的原子序数为7，相对原子量为14.0067。在自然界氮有^{14}N、^{15}N两个同位素，大气氮中两同位素的相对丰度分别为99.634‰、0.366%。对空气中氮同位素测定表明，到50 km高处，其同位素组成保持稳定。溶解于海水中的氮在几千米深的范围内同位素组成与大气的氮同位素组成相同。地球上氮位素的变化范围为-15.6‰～31‰。在地表条件下，氮可以以气态、液态或固态存在，其价态由+5变化到-3，存在形式为NO_3^-、NO_2^-、N_2、NH_4^+、NH_3、NO_2、NO、N_2O和氨基酸等有机氮等。价态的变化有利于同位素分馏。

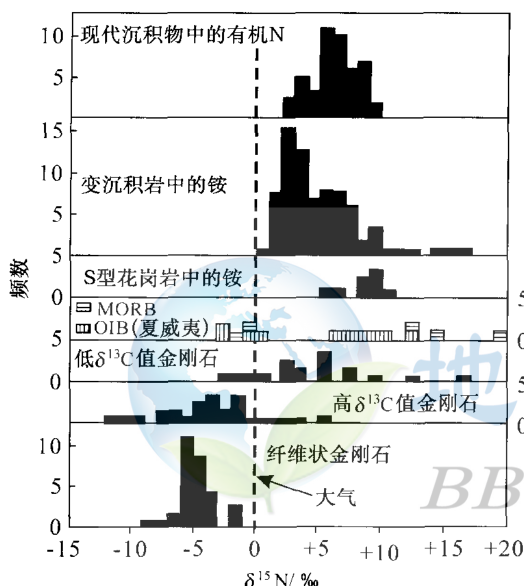


图15-7　地壳与地幔物质中的氮同位素组成
(据White，2000)

地壳与地幔中氮同位素比值现有数据如图15-7所示。由于其低浓度与无处不在的污染问题，比起其他稳定同位素比值，氮同位素的数据要少的多。玄武岩中N_2的溶解度是非常有限的，尽管氮中许多以易溶的NH_4^+形式存在。因此，火山岩，只有水下玄武岩提供地幔N的有用样品。测定玄武岩中的氮同位素既存在污染问题又有分析问题。这样，与低的丰度（通常小于1 $\mu g \cdot g^{-1}$）交织在一起，要作出精确的分析很困难。MORB中的$\delta^{15}N_{ATM}$的范围从-2‰到+12‰。OIB（夏威夷）几个分析高达+20%。现在，很困难确定这种变化多大程度上反映了污染（特别是有机质的污染）、脱气过程中的分馏或真实的地幔不均一性。也许，所有能说明的是玄武岩中的氮看起来平均具正的$\delta^{15}N$值。

含氮矿物非常少见，主要有钠硝石（$NaNO_3$）、硝石（α-KNO_3）、鸟粪石($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$)、磷酸镁铵石（$NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$)、陨氮钛石（TiN）、氧氮硅石(SiN_2O）等，后两种矿物仅见于陨石中。

地球火成岩及其中造岩矿物以及大部分陨石和月岩含氮从约为1×10^{-6}～100×10^{-6}。火成岩和变质岩中，氮常富集在黑云母中，含NH_4^+量大于250×10^{-6}。E型球粒陨石和碳质球粒陨石含氮分别达800×10^{-6}和2000×10^{-6}。沉积岩含氮100×10^{-6}～200×10^{-6}，页岩中可达600×10^{-6}。现代海洋沉积物含氮达2000×10^{-6}，煤、原油和天然气中含氮分别可达$30\ 000\times10^{-6}$、$20\ 000\times10^{-6}$和几乎100%（体积分数）。

陨石中氮以矿物、氨基酸和杂环化合物等形式存在。在火成岩中氮以NH_4^+形式替换K^+，约10%～20%NH_4^+可被1M的HCl淋滤，所以这部分NH_4^+为存在于矿物颗粒边界上的可溶盐以及实验室污染或天然条件下的生物污染。此外氮也可是有机态存在。沉积岩

中氮含量与有机碳含量成正相关，现代沉积物的C/N比约为5～50（平均20），表明沉积岩中为氮有机来源。此外粘土矿物能吸附NH_4^+，所以碎屑沉积岩中氮含量与粘土矿物的含量成正比。土壤中氮既可呈NO_3^-和NO_2^-氧化态形式存在，也可呈NH_4^+和氨基酸等有机物形式存在。

海洋中氮除溶解外，主要是NH_4^+，它与大气平衡。随温度下降、盐度升高，氮的溶解度增加。大洋中NH_4^+、NO_3^-和NO_2^-浓度由生物活动所控制，所以随地域、季节和深度而变化。NO_3^-含量随水深而增加，大西洋和太平洋深层水中分别为1.2和2.5 mg/L。河湖水中氮可呈NH_4^+、蛋白质、氨基酸、NO_3^-等状态存在。在厌氧条件下，NO_3^-减少，以NH_4^+为主。地表水中NO_3^-平均含量比地下水高，且变化大。饮水标准为$[NO_3^-] < 10\times10^{-6}$，但由于施用含氮肥料、地热区热泉涌出等许多人为和天然原因，许多地方超过了标准。

大气中还有氧化态氮和NH_4^+。NO_2和N_2O是主要工业污染物之一。雨水中NO_3^-含量与年降雨量成反比，如美国东海岸的雨水含NO_3^- 0.2 mg/L，落基山脉地区含1.8 mg/L。此外天然气中也常含氮（郑永飞、陈江峰，2000）。

一、氮同位素分馏

大多数氮化合物中的氮同位素平衡分馏系数是通过理论计算得到的。计算结果表明，从$NO \rightarrow NH_3 \rightarrow N_2 \rightarrow N_2O \rightarrow NO_2$，$^{15}N$依次富集。$N_2$（液）－$N_2$（气）的平衡分馏系数为1.00085，说明水溶液中的氮略为富集^{15}N。

氮同位素的物理化学与生物化学等动力学过程可造成明显的同位素分馏。如氮气在多孔介质中运移造成^{15}N随扩散运移距离的增加而减少；地球上的氮同位素组成比火星大气亏损^{15}N就是由于火星的重力较小，轻同位素更易扩散丢失；NH_4^+与离子交换树脂进行交换时，交换到树脂上的NH_4^+富集^{15}N，分馏约5‰～25‰（郑淑蕙等，1986）。

生物固氮作用形成的植物有机物中^{15}N的含量比大气氮稍低。在生物的分解代谢作用中，有机物中氮转化为NH_4^+，这一过程使NH_4^+的$\delta^{15}N$比有机物低5‰～7‰。NH_4^+经细菌氧化为NO_3^-时（硝化作用），所产生的NO_3^-比NH_4^+的$\delta^{15}N$要低5‰～21‰，决定分馏的是$NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$。在氧含量很低时，细菌能将$NO_3^-$还原为$N_2$分子，实验得到的氮同位素分馏值为－20‰，在热带太平洋测得的值为－40‰，这些说明反（去）硝化作用过程中氮同位素的分馏与NO_3^-的浓度、氧分压、温度及还原细菌的数量等因素有关。

二、陨石、月岩氮同位素地球化学

月岩的$\delta^{15}N = -190‰～125‰$。一般用分步加热方法研究，借此可以辨认出不同的组分。如图15-8为Apollo－17带回的月岩70011的析出谱，其氮含量约为70×10^{-6}。最低温（600℃）组分为吸附的地球大气氮，800℃和1000℃下析出的组分被解释为近期太阳风和古老太阳风植入组分，最高温（1325℃）析出的组分为散裂反应产物组分。海盗号（Viking）登火星飞行的实测火星大气氮的结果为$^{15}N/^{14}N = 0.00640 \pm 0.001$，相当于$\delta^{15}N = (770 \pm 300)‰$。

陨石中$\delta^{15}N$变化范围极大，已知最低值为－326‰，发现于Allende陨石的酸溶残渣中；最高值为973‰，见于石铁陨石中。各化学群陨石的$\delta^{15}N$各不相同：C1和C2群为30‰～50‰；E群为－30‰～－40‰；C3群为－66‰～－326‰；普通球粒陨石为－10‰

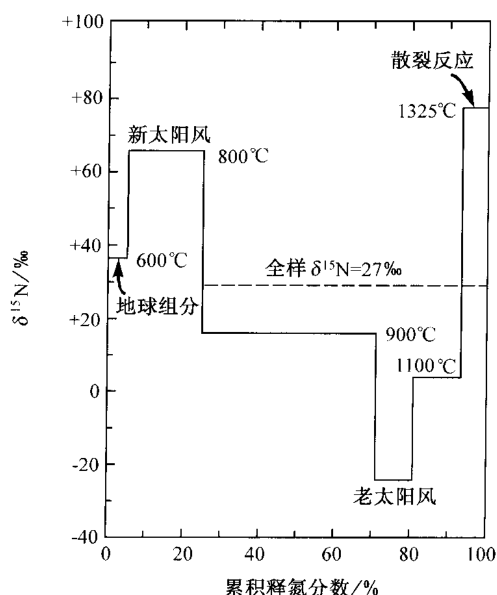


图 15-8 月岩 70001 号阶段释氮同位素组成
（据郑永飞等，2000）

～20‰；铁陨石为－90‰～150‰。这些变异反映它们的原始特征，即受原始太阳星云不均一性、核过程、凝聚和吸积（如 E 群凝聚早、C 群凝聚晚以及在凝聚过程中 ^{14}N 选择性丢失等）过程的影响。次生过程，如散裂产物植入、太阳风植入、变质丢失等影响应不很大（郑永飞等，2000）。

三、上地幔氮同位素地球化学

上地幔来源的金刚石可含高达 2000 μg/g 的 N，因此是地幔氮的绝好样品。正如图 15-7 所示，高 $\delta^{13}C$ 金刚石（最常见，通常是橄榄岩组合）其 $\delta^{15}N$ 从－12‰到＋5‰，平均为－3‰，明显不同于玄武岩中观察到的正值。低 $\delta^{13}C$ 金刚石一般具正的 $\delta^{15}N$ 值。由于地壳岩石中有机质与铵一般具正的 $\delta^{15}N$，该特征与这组金刚石来自消减的地壳物质的假设是一致的。然而，由于玄武岩似乎一般具正的 $\delta^{15}N$，其他解释也有可能。

纤维状金刚石，可能与将其携带到地表的金伯利岩有直接关系（Boyd 等，1994），具更均一的 $\delta^{15}N$，均值大约为－5‰。由于可能在氮进入金刚石的过程中有明显的同位素分馏，这类金刚石数据的意义也不明确，地幔金刚石的氮同位素问题仍没解决。

四、沉积岩氮同位素地球化学

在缺氧环境，有些微生物利用溶解硝酸盐中的氧。细菌脱氮作用中优先消耗富集 ^{14}N 的硝酸盐分子，残余硝酸盐因而富集 ^{15}N。大洋水/沉积物界面附近的脱氮过程还伴随硝化过程，使沉积物中铵氧化为硝酸盐。美国西北部沿太平洋的一个海湾（Puget Sound）的浅海沉积物，向下扩散的硝酸盐中观察不到氮同位素分馏。但从沉积物向外扩散的氨气的 $\delta^{15}N$ 比有机物和上覆水柱的硝酸盐高约 4.5‰，其原因是氨在缺氧条件下硝化时发生了氮同位素分馏。

许多到达沉积物冰界面的有机氮会在成岩过程中丢失。然而沉积物的氮同位素成分是根据初始有机物来确定的。例如，白垩纪海洋沉积物较低的 $\delta^{15}N$，是由于异常的海洋生物化学作用减慢了大洋循环。

随着有机物成岩作用的进行，氮能够以 NH_4^+ 形式替代 K^+ 而进入粘土矿物的晶格。这种进入粘土矿物和云母的氮来自有机物分解，其氮同位素组成与有机氮一样。

远洋沉积物总氮的 $\delta^{15}N$＝3‰～10‰，与沉积物中有机质的值一致（郑永飞等，2000）。

五、变质岩氮同位素地球化学

沉积物变质时，由于脱挥发分作用将发生 NH_4^+ 的丢失，此时伴有显著的氮同位素分馏，残余物中富集 ^{15}N。因此，高级变质岩和花岗岩相对富集 ^{15}N，其 $\delta^{15}N$ 约为 8‰～10‰。

美国加州 Catalina 岛高级变质岩是一典型的发育于俯冲带上的变质带。氮同位素研究表明，岩石中氮与 K_2O 含量成正比，氮以 NH_4^+ 形式存在于白色云母（铬云母、铬白云母）中。随着变质程度增加氮含量下降，$\delta^{15}N$ 增加。硬柱石-钠长石变质岩和其中云母以及硬柱石-蓝片岩和其中云母的 $\delta^{15}N$ 分别为 1.9‰±0.6‰和 2.4‰±0.3‰。绿帘石-蓝片岩、绿帘石-斜长角闪岩和其中云母以及斜长角闪岩和其中云母的 $\delta^{15}N$ 分别为（4.0±0.7)‰和（4.3±0.8)‰，随着变质程度增加 $\delta^{15}N$ 增加。在混合岩范围内氮同位素组成均一，表明变质流体在千米尺度上是均一的，有大规模的混合作用存在。在混合岩脉体和伟晶岩和角闪岩相沉积变质岩中，白云母的 $\delta^{15}N$ 一致，表明混合岩化过程中氮同位素分馏很小（郑永飞等，2000）。

六、有机矿产氮同位素地球化学

（一）天然气

氮是天然气中的常见组分，其量由百分之几到几乎 100%（体积百分比），$\delta^{15}N$ 值一般为 -11.5‰～18‰，而极端值可分别为 -47.6‰和 45.7‰。其成因可能是沉积岩中有机物分解、沉积物沉积时捕获的氮、地幔去气产物、陆壳岩石在变质或部分熔融时的去气以及 ^{14}C 衰变产物或其他核反应产物等。德国北部气田的测定结果给出 $\delta^{15}N$ 为三组：-10‰、5‰和 17‰。未经运移的天然气的 $\delta^{15}N$ 随成熟度提高而增加；经过运移的天然气，迁移距离愈长，$\delta^{15}N$ 愈低（郑永飞等，2000）。

（二）石油

原油相对于原岩干酪根贫 ^{15}N，但成熟和运移过程中又使 ^{15}N 富集。德国油田原岩有机物和原油的 $\delta^{15}N$ 相差 27‰，靠近原岩的原油较“轻”（$\delta^{15}N$ = -8.7‰），运移较远的原油较“重”（$\delta^{15}N$ = 18‰）。

美国南部某地三个互相叠置的油气藏研究表明，热成熟时有机分子中的 ^{14}N 优先丢失。逸出的 ^{14}N 进入溶液或被粘土矿物吸附，原油则富集 ^{15}N。干酪根的平均 $\delta^{15}N$ = 3.2‰±0.3‰，泥岩中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ = 3.0‰±1.4‰，两者相似。沥青的 $\delta^{15}N$ 随深度由约 3.5‰增加到 5.1‰。在深部油气藏的砂岩（>100℃），原油的 $\delta^{15}N$ = 5.2‰±0.4‰，与其生油岩中沥青的 $\delta^{15}N$ 一致。建造水富 ^{14}N，平均 $\delta^{15}N$ = （-2.2±2.6)‰。砂岩中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ 介于油与水的 $\delta^{15}N$ 值之间，生油砂岩中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ = （3.0±1.2)‰，不生油砂岩中为（0.2±2.4)‰。在浅部油气藏砂岩（<90℃）中，NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ 没有受到流体的影响，生油和不生油砂岩中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ 均为（-1.2±0.8)‰。原油和水的 $\delta^{15}N$ 分别为（11.5±0.3)‰和（3.8±0.1)‰，比深部油气藏中油和水富集 ^{15}N 约 6‰。这表明对浅部油气藏而言，现存流体是在自身矿物形成之后才进入油气藏的，而流体富集 ^{15}N 发生在其运移的过程中（郑永飞等，2000）。

（三）煤

煤的 $\delta^{15}N$ = （-2.5～6.3)‰，与有机物的来源和煤的变质程度有关。例如，由陆生植物形成的煤的 $\delta^{15}N$ 低，而浮游生物形成的煤的 $\delta^{15}N$ 高。煤在热成熟时放出富 ^{15}N 的气体化合物，所以煤的级别愈高，$\delta^{15}N$ 高；但成熟度最高的煤的 $\delta^{15}N$ 却又升高（郑永飞等，2000）。

七、水圈氮同位素地球化学

（一）淡水

雨水把土壤中的可溶氮化合物带到地下水面附近。地下水中氮的来源，除雨水从表层土壤带来外，还有肥料、污水、动植物排泄物、地下水蓄水层中的溶解物质等，主要以 NO_3^- 式存在，在还原条件下有少量 NH_4^+。地下水的 $\delta^{15}N$ = (0～25)‰，取决于当地的氮源。这种变异可用在水文学研究上。

（二）海水

大洋深层水中溶解硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 为 6‰～8‰。脱氮反应是保持大洋水 $\delta^{15}N$ 高于大气的主要机理。

海洋颗粒有机物（POM，particulate organic matter）的 $\delta^{15}N$ 值为 3‰～13‰，而陆地来源颗粒有机物则为 -6.6‰～5.2‰（平均为 2.5‰），相对贫 ^{15}N。据此可以研究近海区域水体的混合。如 1974 年 4 月所测荷兰须德海某河口湾的 POM 的 $\delta^{15}N$（图 15-9）表明，内陆 80 km 处 $\delta^{15}N$ = (1.5±0.2)‰，向北海变为 (8.0±1.8)‰，有增加趋势。但由于有机物的季节性生长，无论陆地和海洋 POM 都有明显的季节变化。春天和初夏，生物繁盛时，$\delta^{15}N$ 低，而夏秋则 $\delta^{15}N$ 高，在北海达 11.5‰。POM 中 $\delta^{15}N$ 随时间的变化，因此在应用海洋和陆源氮同位素示踪时必须谨慎。

海洋 POM 由浮游生物在大洋表层营养层中产生，下沉时在无光层中分解。因为 POM 分解时氮比碳容易丢失，其 C/N 比随深度而增加。颗粒有机氮的 $\delta^{15}N$ 随深度的变化见图 15-10。PON 的含量从表层水向下数十米内增加，这是因为由于浮游生物活动而大量形成之故。然后其含量向深部不断减少，这是由于它的分解。在约 500 m 以下保持不变，直到洋底。与此相应，大洋表面到约 75 m，随氮浓度增加，$\delta^{15}N$ 下降，达到最低值约 2.9‰，其原因是因为浮游生物优先吸取 $^{14}NO_3^-$，随后 $\delta^{15}N$ 增加，直到约 500 m 时，达到 13‰，这是因为浮游生物分解时，^{14}N 优先丢失。随后 $\delta^{15}N$ 保持不变，直到洋底。

缓慢沉入洋底的 POM 进入洋底沉积物。据此判断洋底沉积物的 $\delta^{15}N$ 应与悬浮 POM 的一样，$\delta^{15}N$ 应为 8‰～13‰。但实测值较低，约为 (6.8±4.1)‰。北太平洋洋底沉积

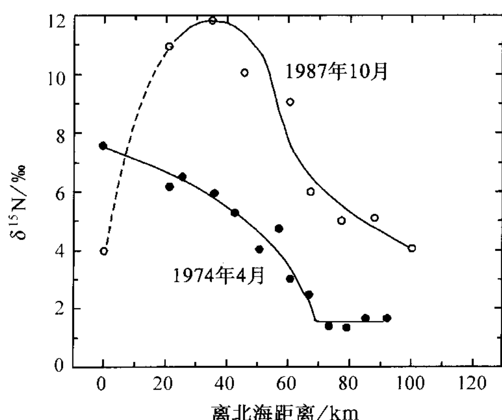


图 15-9 荷兰须德海颗粒有机物的氮同位素变异图

（据 Mariotti 等，1984）

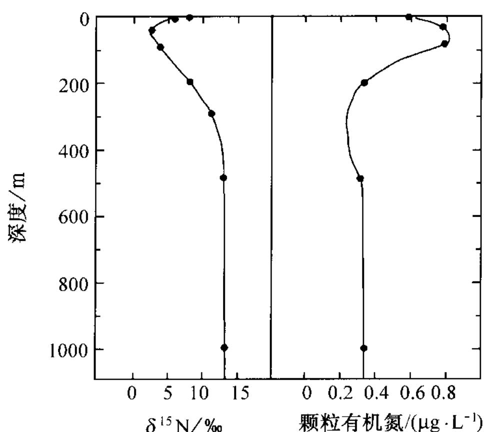


图 15-10 印度洋北部颗粒有机氮含与同位素组成随深度的变化

（据 Faure，1986）

物的 $\delta^{15}N$ 低达 2.9‰～4.4‰。其原因不外乎有其他氮源存在或 POM 沉积后 $\delta^{15}N$ 发生变化。有一种解释认为洋水中还有一种快速沉降颗粒，因沉降快所以未受到氧化分解影响因而富 ^{14}N。这种颗粒不易在过滤水样时被采集到。

第三节　硼、锂同位素地球化学

20 世纪 80 年代以来，分析技术的迅猛发展，解决了 B 和 Li 同位素分析上的困难，使其得到快速发展，现已观察到地球样品的 $^{11}B/^{10}B$ 比值大约在 9% 的范围内。硼同位素已用于解释各种地球化学问题。其中最著名的是：热液过程、成矿流体的性质与起源、蒸发岩与卤水的起源、古海洋的 pH 值、与消减有关的岩浆起源、地幔的地球化学演化。Li 同位素还处于初期阶段。硼的原子序数为 5，有 ^{10}B 和 ^{11}B 两个同位素，其丰度分别为 19.9% 和 80.1%。锂的原子序数为 3，有 ^{6}Li 和 ^{7}Li 两个同位素，它们的相对丰度分别为 7.42% 和 92.58%。

尽管 B 和 Li 可作为矿物主要化学组分，但这些矿物的产出非常有限，在硅酸盐中这些元素一般替代其他元素。硼在海水中相对较丰富，其浓度为 4.5 μg/g。锂较少，其浓度为 0.17 μg/g。在硅酸盐中，硼的浓度从新鲜玄武岩与橄榄岩中 0.0*n* μg/g 到粘土岩中的几十 μg/g。锂的浓度一般从几 μg/g 到几十 μg/g。如表 11-1 所示，$^{11}B/^{10}B$ 比值以与 NBS 951 标准的千分偏差表示（$\delta^{11}B$），$^{6}Li/^{7}Li$ 以与 NBS Li_2CO_3（L-SVEC）标准的千分偏差表示（$\delta^{6}Li$）。

自然界中，硼几乎总是与氧或氢氧根团或以三角形（如 BO_3）或以四面体（如 $B(OH)_4^-$）配位结合在一起（惟一例外的是硼与氟的结合，如 BF_3）。由于三角形与四面体形式的键长度与振动频率不同，可预期这两种形式之间发生同位素分馏。这也得到了实验的证实，在 $B(OH)_3$ 与 $B(OH)_4^-$ 之间大约有 20‰的分馏，^{11}B 优先进入到 $B(OH)_3$ 中。

天然水溶液中，硼既以硼酸（$B(OH)_3$）又以硼酸盐离子（$B(OH)_4^-$）的形式出现。海水中，约 80%～90% 的硼以 $B(OH)_3$ 的形式存在。在淡水中，$B(OH)_3$ 更占优势；仅在高碱性溶液中，如咸水湖，$B(OH)_4^-$ 才占优势。地壳中最常见的硼矿物是电气石（$Na(Mg,Fe,Li,Al)_3Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH,F)_4$），其中硼是以 BO_3 团形式存在。在粘土矿物中，硼看起来主要以 $B(OH)_4^-$ 形式，最有可能替代四面体层中的二氧化硅。普通火成岩矿物中硼的配位不确定，可能取代四面体位置中的 Si。硼在火成岩中是不相容元素并极易呈流体活动。硼也易于吸附到粘土矿物表面。在溶解与吸附硼之间有 −20‰到 −30‰的同位素分馏（即吸附 B 贫 ^{11}B），取决于 pH 与温度（Palmer 等，1987）。

图 15-11 说明了 B 同位素在各种地质体中的变化。Spivack 和 Edmond（1987）发现海水的 $\delta^{11}B$ 为 +39.5‰，并且在分析误差（±0.25‰）内是均一的。新鲜的洋中脊玄武岩 $\delta^{11}B$ 大约为 −4‰。洋岛玄武岩（OIB）具稍轻的 $\delta^{11}B$（如 Chaussidon 和 Jambon，1994）。大陆地壳的平均 B 同位素组成可能位于 −13‰～−8‰之间（Chaussidon 和 Albarede，1992）。

也许 B 同位素地球化学最明显特征是海洋与硅酸盐地球之间具非常大的 B 同位素分

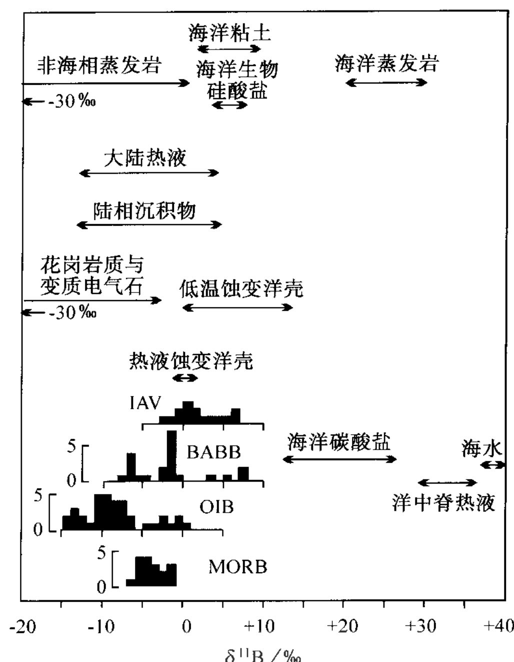


图 15-11 地壳中有关物质的硼同位素组成
(据 White，2000)

馏。很早就认识到这种差异反映了硼吸附到粘土矿物上的过程中发生的分馏（如 Schwarcz 等，1969）。然而，这种分馏仅大约30‰或更少，而大陆地壳与海水间的差值接近 50‰。并且，海洋地壳与海水间热液交换的净效应是减小海水的 δ^{11}B（Spivack 和 Edmond，1977）。这种差异反映海洋并不是一个简单的平衡系统的事实，而是一个动力学控制的开放系统。由于在海洋中进行的所有过程看起来是优先从移去^{10}B，驱使海水成为极富^{11}B。另外，有可能硼同位素的额外分馏可发生于成岩过程中。Ishikawa 和 Nakamura（1993）说明古老灰岩与燧石比它们的现代物质、钙质和硅质软泥具更负的 δ^{11}B，并提出在成岩过程中发生进一步分馏。

Spivack 和 Edmond（1987）调查了海水与大洋壳间的硼交换。硼易于进到玄武岩的蚀变产物中，因此，即使轻微蚀变的玄武岩表现出 B 含量的显著增加与 δ^{11}B5‰到 15‰的增加。海水与大洋地壳间的高温反应过程中，Spivack 和 Edmond（1987）得出的结论是硼由热液流体从大洋地壳中定量提取出来。这些流体的同位素组成稍低于海水的。他们推断这些流体中的硼是海水与玄武岩来源 B 的简单混合，仅少量的没有同位素分馏。由大洋钻探计划采回的热液蚀变玄武岩的分析总体证实了这些推断，因为它们贫 B 且 δ^{11}B 接近 0。

相对于 MORB，岛弧火山岩更正的 δ^{11}B 值必定部分反映消减海洋沉积物与蚀变洋壳进入到岛弧岩浆源中（Palmer，1991）。这个设想与大量的其他数据是一致的。然而，对岛弧火山岩中更正的 δ^{11}B 有一种论点是可能反映岩浆上升过程中沉积物或蚀变洋壳的同化作用（Chaussidon 和 Jambon，1994）。

洋岛玄武岩（OIB）与 MORB 之间 δ^{11}B 的差异也许是更成问题的。尽管到目前为止没有实验与理论研究，但看起来在地幔熔融过程中发生明显的分馏是不可能的，一是因为温度高，二是因为硅酸盐熔体中 B 的原子环境可能类似于硅酸盐固体。因此，如我们见到的氧同位素的情况一样，B 同位素分馏可能仅出现于地表，并且 OIB 与 MORB 间的差异必定一定程度上反映了地表过程。

Chaussidon 和 Marty（1995）提出地幔的硼同位素组成为 OIB 的值（－10‰），且 MORB 较高的 δ^{11}B 反映 MORB 岩浆被蚀变改造而污染。有几个理由看起来这是不可能的。首先，尽管仍是可利用数据少，MORB 看起来其硼同位素组成上相当均一。这就意味着同化作用应是系统的并无处不在，且所有 MORB 岩浆应基本同化相同量的物质。这两者看起来极不可能。第二，很少或没有 MORB 岩浆同化海洋地壳的证据。第三，洋岛玄武岩不仅有机会同化蚀变的洋壳，也有可能同化上覆的沉积物。然而，根据 Chaussidon

和 Marty（1995）的假设，它们并没有被系统污染。尽管它们没有被系统污染，但从 B 和 Os 同位素地球化学特征上有洋岛玄武岩浆被洋壳和/沉积物偶然同化的证据。

OIB 中较低 $\delta^{11}B$ 的另一种解释是它们含有通过消减作用从地表进入到地幔中的再循环物质。地幔柱与由其产生的 OIB 岩浆由其他证据证明它们含有来自地表的再循环物质（Hofmann 和 White，1982）。You（1994）指出在消减初始阶段期间处于中温下的沉积脱水过程中将发生明显的 B 同位素分馏。产生的流体将富集^{11}B，使沉积物亏损^{11}B。因此，消减带过程的效应将降低携带到深部地幔的沉积物与海洋地壳的 $\delta^{11}B$ 值。

硼同位素的更有趣应用之一是确定古海洋的 pH 值。由海水沉淀的生物成因碳酸盐其 $\delta^{11}B$ 比海水低 10‰～25‰。这种分馏是由于 $CaCO_3$ 中 B 共沉淀的动力学引起的，该过程中 B 结合于碳酸盐中在 $B(OH)_4^-$ 的表面吸附之后（Vengosh 等，1991；Heming 和 Hanson，1992）。

$B(OH)_3$ 与 $B(OH)_4^-$ 之间的反应可写为



$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+ \tag{15-1}$$

该反应的平衡常数是

$$pK^{app} = \ln \frac{[B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} - pH \tag{15-2}$$

此两种组分的相对丰度因此依赖于 pH 值。并且，我们能很容易说明如果海水同位素组成恒定，此二组分同位素组成必定变化。由质量平衡有：

$$\delta^{11}B_{SW} = \delta^{11}B_3 F + \delta^{11}B_4(1-F) \tag{15-3}$$

这里，F 是 $B(OH)_3$ 的分数（$1-F$ 因此就是 $B(OH)_4^-$ 的分数），$\delta^{11}B_3$ 是 $B(OH)_3$ 的同位素组成，$\delta^{11}B_4$ 是 $B(OH)_4^-$ 的同位素组成。如果此二组分的同位素组成与恒定分馏因子（Δ_{3-4}）有关，可将（15-3）写成

$$\delta^{11}B_{SW} = \delta^{11}B_4 + \Delta_{3-4} F \tag{15-4}$$

因此假定海水的恒定分馏因子与同位素组成，B 的二组分 $\delta^{11}B$ 将仅依赖于 F，而 F 又取决于 pH 值。如果上面给出的碳酸盐中 B 的进入机制是正确的，方解石与海水间的$^{11}B/^{10}B$ 分馏将依赖于 pH 值。因为不同碳酸盐分泌组分可能分馏 B 同位素稍不同，情况稍复杂，也许因为它们改变其微环境的 pH 值，或者也许因为 $B(OH)_3$ 也不同程度被利用。因此要注意排除这些“至关重要”的影响。除此之外，保存在沉积物岩心中的海洋生物成因碳酸盐的同位素组成将影响它们从中沉淀的水的 pH 值。

Spivack 等（1993）发现印度洋中大洋钻探计划 803D 孔所采回 620 m 沉积物岩心中孔隙流体具恒定的 B 含量与同位素组成。由此，他们提出大洋的同位素组成在过去 21 Ma 中是恒定的（采回的最下部沉积物的年龄）。然而，有孔虫方解石测试的成分变化明显（图 15-12）。他们认为这种变化反映了在

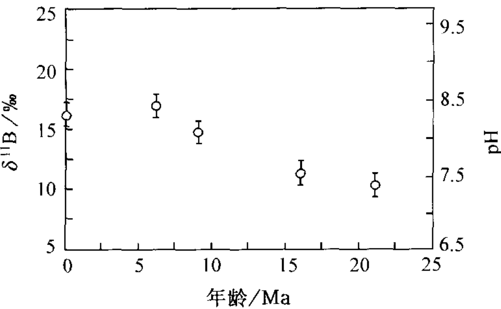


图 15-12　大洋钻探计划 803D 孔过去 21 Ma 以来硼同位素与计算的 pH 值（据 White，2000）

15Ma 到 7Ma 前之间海洋 pH 值的增加。

类似的研究中，Sanyal 等（1995）对比了在末次冰期期间沉积的与现代沉积物中的深海和浮游有孔虫 $\delta^{11}B$。他们发现大西洋与太平洋浮游有孔虫的 $\delta^{11}B$ 在末次冰期期间高 1.8 ‰，而大西洋与太平洋的深海有孔虫高 2.5‰。这些差别对应于表层水 pH 增加 0.2，深层水 pH 增加 0.3。Spivack 等（1993）与 Sanyal 等（1995）两人都指出海水的 pH 取决于大气 CO_2 的浓度（因为 CO_2 溶解形成碳酸 H_2CO_3，它然后分解成 H^+ 与重碳酸根离子）。因此，pH 值的明显变化可能反映了在中新世期间大气 CO_2 浓度的长期降低与间冰期期间大气 CO_2 的短期降低。

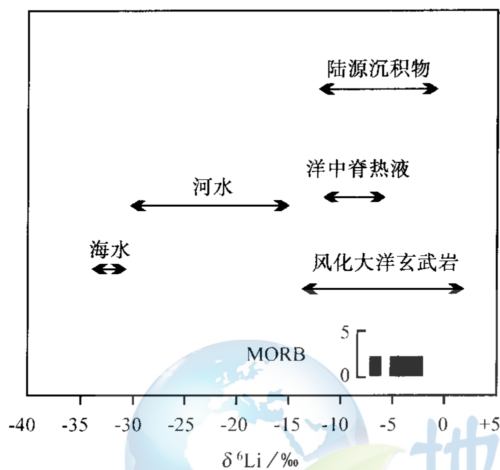


图 15-13　地球物质的锂同位素组成
（据 White，2000）

一些研究作了地球物质的 Li 同位素变化。已有数据总结于图 15-13。海水具 −32.3‰的恒定 $\delta^{6}Li$ 值（Chan 和 Edmond，1988）。像硼一样，它代表着地球锂同位素组成谱的一个极端。与硼一样，这看起来反映与粘土矿物和其他自生矿物的反应优先去除轻同位素。Chan 等（1992）估计粘土-溶液交换的分馏因子为 −19‰，它一方面可能反映 ^{6}Li 和 ^{7}Li 与水结合能的差别，另一方面受粘土矿物结构中的阴离子（O 与 OH）影响。

陨石中硼的含量较低，大约为 0.3～1.4 μg/g。陨石全岩 $\delta^{11}B$ 值变化为 −10.5‰～+19.2‰。其中，大多数样品的 $\delta^{11}B$ 值为 −10.5‰～+7.5‰。而球粒陨石的 $\delta^{11}B$ 值变化范围极大（−50‰～+44‰），并可能是由于形成球粒的原始物质的同位素组成不均一造成的。球粒陨石的 $\delta^{11}B$ 值变化范围极大（−50‰～+44‰），且与某些元素对比值（如 B/Si、Mg/Si、Ca/Al）呈线性关系，可能是星云形成过程中，存在两个硼同位素组成不同的端员物质，一个是低 $\delta^{11}B$ 值端员（−400‰），由高能量的宇宙射线与重元素相互作用生成的硼，另一个是高 $\delta^{11}B$ 值端员（+110‰），为低能量散裂成因硼。

利用玻璃陨石的硼含量和硼同位素组成可以判断它们的源区。如澳大利亚的玻璃陨石具有高 B、Li 特征，其 $\delta^{11}B$ 值为 −4.9‰～+1.4‰。结合其他地球化学证据（如 ^{10}Be、Rb-Sr 等），推测其源区可能是东南亚一带的陆源物质。产于北美的贝迪亚陨石样品具有非常高的 $\delta^{11}B$ 值（+15.1±2.1）‰，其源岩可能与海洋碳酸盐岩或蒸发岩有关。

月岩样品的硼含量变化范围为<0.5～30 μg/g。低 B 样品主要为斜长岩—苏长岩—橄长岩（ANT）和低钾月海玄武岩（LKMB），而高 B 样品则为含 KREEP 的角砾岩和非月海玄武岩。据推测，月球地幔的 B 含量为 0.11～4 μg/g。月岩样品的 $\delta^{11}B$ 值变化范围也不大，9 个样品的范围为 −6.0‰～+3.9‰。

各类型金属矿床中均有电气石产出。块状硫化物矿床中电气石 $\delta^{11}B$ 值总的变化范围为 −23‰～+18‰。产于变质碎屑沉积岩中矿床的 $\delta^{11}B$ 值为 −15.4‰～−1.7‰，与产于变质火山岩中矿床的 $\delta^{11}B$ 值一致（−15.7‰～−1.5‰）。而与海相蒸发岩和碳酸盐岩有关的矿床的 $\delta^{11}B$ 值为 −8.1‰～+18.3‰，并且只有这类矿床中的电气石具有 $\delta^{11}B$ 值

>0 的特征。与非海相蒸发岩有关的澳大利亚 Broken Hill 矿床中电气石 $\delta^{11}B$ 值则较低，为 −26.7‰～−17.0‰。

加拿大新斯科夏热液钨—锡矿床中电气石的 $\delta^{11}B$ 值变化为 −18.5‰～+3.5‰。而英国 Cornwall 花岗岩浆热液钨—锡矿床中电气石脉的 $\delta^{11}B$ 值变化为 −10.8‰～−2.8‰，比花岗岩中电气石的 $\delta^{11}B$ 值稍高（−12.7‰～−5.9‰）。花岗岩体边缘和接触带中发育的电气石—石英岩—石英—黄玉—电气石岩的 $\delta^{11}B$ 值则为 −10.5‰～+0.7‰。

澳大利亚大型-超大型 Telfer 金矿床中电气石 $\delta^{11}B$ 值为 −14.0‰～−12.6‰，比当地 Minyari 花岗岩中电气石 $\delta^{11}B$ 值（−16.2‰～−15.2‰）稍高。

我国辽东元古宇含硼岩系中电气石变粒岩、电英岩中电气石的硼同位素组成范围为 3.9‰～9.7‰，明显具有较高的硼同位素值，但较硼镁石等高硼矿物的 $\delta^{11}B$ 值（8.32‰～12.77‰）稍低。一般认为该区硼镁石等高硼矿物是电气石的源岩矿物，并且电气石变粒岩的硼同位素组成（3.9‰～7.0‰）低于电英岩的硼同位素组成（6.84‰～9.7‰）。表明热液矿物的同位素值低于源区矿物的硼同位素值，晚期热液矿物的硼同位素值高于早期热液矿物的硼同位素值。

由于海洋生物碳酸盐的硼同位素组成受海水的 pH 值控制，通过分析这些碳酸盐的 $\delta^{11}B$值，即可推测古海水的 pH 值，并进而估算与海水平衡的大气 CO_2 含量，推测古气候的变化情况。

海洋中有孔虫的硼同位素研究已越来越多地受到人们的重视，并成功地用于推测海水的 pH 值变化和气候的变化。Spivack 等研究了采自 ODP 钻孔中代表近 20 Ma 来的有孔虫样品的 $\delta^{11}B$ 值。他们发现，从 9 Ma 前至今，有孔虫的 $\delta^{11}B$ 值恒定在（+16±1)‰，而在 22 Ma 至 9 Ma 之间，$\delta^{11}B$ 值增高了 6‰。这一变化被认为反映了海水 pH 值的变化，从 22 Ma 的 pH=7.3±0.2，增高到今天的 pH=8.2±0.2。

地下水的硼同位素分析已被有效地应用于环境地球化学研究中，成为判别地下水污染的一个十分有效的指示剂。各种家庭用洗衣粉和工业用的清洁剂中均富含硼酸盐组分，它们随污水排入环境中，即使这些污水经过污水处理厂处理，其中的 B 组分仍没有过滤掉，而是随处理后污水流入周围水系中，造成对地下水和地表水的硼污染。相对自然界 B 同位素大的变化，污染源中硼酸盐的 $\delta^{11}B$ 值变化一般较小，且往往与周围环境的硼同位素背景值不同。例如，以色列特拉维夫南部未处理过和处理过的污水，$\delta^{11}B$ 值为 +5.3‰～+12.9‰，这一变化与当地所用非海相硼酸盐原料的 $\delta^{11}B$ 值（−0.9‰～+10.2‰）一致，但明显不同于当地未受污染的地下水（$\delta^{11}B$ 值 = +27.7‰～+32.4‰）和海水（+39‰）。欧美各主要厂家生产的洗衣粉，其 $\delta^{11}B$ 值变化为 −2.9‰～+3.1‰。德国、意大利和奥地利生产的过硼酸钠产品的 $\delta^{11}B$ 值为 −4.8‰～+0.9‰。这些工厂生产出的硼酸盐产品的硼同位素与所用原料非海相硼酸钠矿物的 $\delta^{11}B$ 值基本一致（土耳其的原料 $\delta^{11}B$值为 −5‰～−2‰，美国的原料 $\delta^{11}B$ 值为 −1‰～+10‰），说明生产过程中原始的硼同位素组成基本不变。研究表明，美国得克萨斯的 EI Paso 未受污染的地下水 $\delta^{11}B$ 值为 +13.3‰～+16.7‰，B 含量为 0.09～0.12 μg/g，明显不同于城市污水的 $\delta^{11}B$ 值（+6‰～+10.1‰）和 B 含量（0.27～0.30 μg/g）。

以色列地中海沿岸含水层地下水的硼同位素组成确定有两种主要的人工污染源：①用于浇灌的废水，具有比海水高的 Na/Cl，SO_4/Cl 和 B/Cl 比值，但 Br/Cl 比值低，$\delta^{11}B$ 值

低（0～10‰），$\delta^{18}O$值高（>－4‰）；②从Galilee海中引出，人工注入含水层中的水，具有高Br/Cl比值和$\delta^{18}O$值（－1‰），低$^{87}Sr/^{86}Sr$值（0.70753），$\delta^{11}B$值为＋22.8‰。该地区微咸化的地下水$\delta^{11}B$值为＋24.8‰～＋49.9‰，淡水$\delta^{11}B$值为＋21.2‰～＋32.4‰，均与人工污染水源的$\delta^{11}B$不同（0～10‰）。因此排除了这些地下水的咸化是由于受流失的灌溉废水的影响。



第十六章　稀有气体同位素地球化学

称之为稀有、惰性或贵气体的这组元素使它们在同位素地质学中具重要的独特性质。这些稀有气体的低丰度使它们能灵敏地记录几种类型的核过程，甚至包括稀少的核裂变反应。这些气体的另一种特征是它们的惰性。因为它们与其他物质不反应，可独特地用来洞察地球内部。最后，作为同位素示踪体，它们能给出地幔脱气历史、大气形成年龄及不同地幔库之间混合关系的信息。

第一节　氦

氦有两个同位素，^4He和^3He。前者由 Rutherford（1906）认识到是锕系元素的 α 衰变产物并构成首种放射性定年法。然而，氦大的扩散系数使得该法非常易于受到热扰动，因此被完全放弃。

自然界非放射成因的^3He首先由 Alvarez 和 Cornog（1939）发现。Alvarez 和 Cornog 估计（利用回旋加速器）大气氦具十倍于来自地壳的天然石油井气的$^3He/^4He$比值。Aldrich 和 Nier（1948）通过质谱测定证实了此观察，并测定出大气与井气的$^3He/^4He$比分别为大约1.2×10^{-6}和1×10^{-7}。他们得出结论：必定存在独立来源的两个同位素，其中之一是原始的。

一、质谱计

氦的质谱分析非常类似于 K-Ar 测年中氩同位素的分析。然而，在稀有气体示踪研究中，没有另外的同位素可用于大气污染的精确校正。因此，关键的是要将在氦提取与分析过程中这种污染降至最小程度。大气“空白”误差在氦同位素分析中可构成主要误差，尤其对于岩石样品。井气样品，压力较大，分析过程中不易于被大气污染，但可能受来自天然环境中的开放系统影响。在岩石分析的情况下，吸附的大气氦通常由在 200～300℃下整夜加热驱除。样品中的气体然后通过熔融岩石或真空压碎提取出来。两种方法结合（Kurz 等，1981）提供了对大气污染可能性的另外一种检查。

对于稀有气体分析，为降低质谱计中空白水平有必要采取两个步骤。第一是抛光金属仪器的所有内表面以降低气体吸附于真空系统的壁上。另外就是尽可能减少仪器的内表面积。例如，从固体钢片上钻出飞行管而不是使用焊接管。低的内体积也可得到非常小样品的更高灵敏度。

所有稀有气体分析在静态气体模式下完成（即真空泵被隔离）。结果是氢趋向于在仪器中增大，以致它的分子离子HD^+和H_3^+引起对$^3He^+$的同量异位干扰。因此，在一些较老的仪器中，真空系统含有小的钛“吸气剂”，用于吸收仪器内释放的H_2（Clarke 等，1969）。然而，由 HD 和H_3可能仍比^3He要大得多，并且必须由质量将它们分离。这能通过利用它们之间由不同的核结合能所造成的 0.006 质量单位差来达到（图 16-1）。为了达

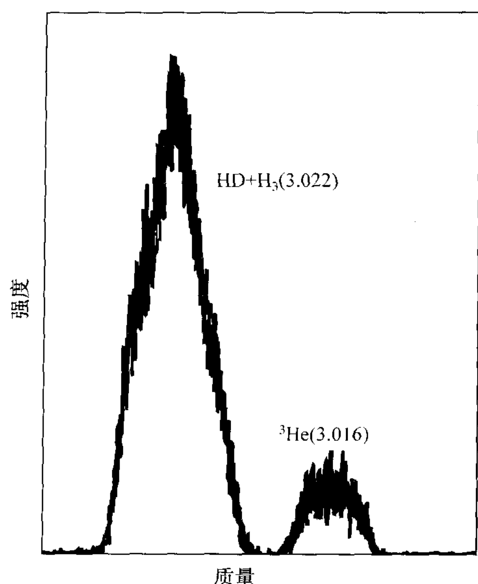


图 16-1　氦同位素分析中质量为3的区段中峰的扫描
（据 Lupton 和 Craig，1975）
说明了仪器的分辨能力，这里的质量是相对于$^{12}C=12.000$

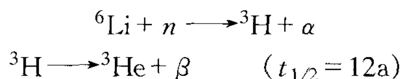
到质量3处的这种分离，要求质量分辨率为600，它可以通过半径为大约25 cm的仪器来达到（Clarke 等，1969；Kurz 等，1981）。

为了测量^3He用^4He之间非常大的强度差，最通常地是测定前者用倍增器，后者用法拉第探测器。如果用分支飞行管，因为质量3和4离子束的极端分化（Lupton 等，1975），只能在静态采集模式中使用。另一种方法，通过改变加速电压或磁场实现峰开关（Clarke 等，1969；Poreda 等，1992）。

二、氦产生

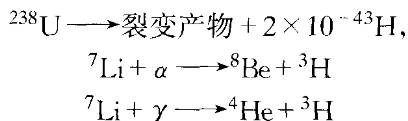
为了决定究竟原始氦在地球中是否为一重要组分，有必要测定原始太阳系氦的$^3He/^4He$比值，及核与宇宙成因过程中的产率。原始氦成分的良好指示是由测定的富气碳质球粒陨石中的$^3He/^4He$比值（2～4）$\times10^{-4}$（原始出处为10^4）所提供的（Pepin 等，1965）。这些陨石具如此高的原始气体含量以致它们的成分由宇宙成因氦（宇宙射线散裂影响的产物）没有受到明显扰动。相反，铁陨石中的大多数^3He是宇宙成因的。

Morrison 和 Pine（1955）作了火成岩中核成因$^3He/^4He$产率的早期计算。^4He的放射成因产生是明显的，因为α粒子实际上就是^4He。然而，“核成的”^3He也可通过轻原子的中子轰击产生。铀的放射性衰变在岩石中由两种机制产生中子流。自发裂变是一不重要的源，但目前中子的主要来源是α粒子与轻元素核的碰撞。其一些中子达到超热能，在那里能诱发对锂的（n，α）反应。氚因此衰变成^3He：



$$^6Li + n \longrightarrow {}^3H + \alpha$$
$$^3H \longrightarrow {}^3He + \beta \qquad (t_{1/2}=12a)$$

Kunz 和 Schintlmeister（1965）计算出由此反应产生的^3He比其他中子诱发反应的有效性至少高三个数量级。当岩石的铀（+钍）和锂含量已知，$^3He/^4He$产率便可计算出(Gerling 等，1971)。这些结果与在老花岗岩中经验测定的（1－3）$\times10^{-8}$范围相一致。这些计算也由反应堆中超基性岩石的照射实验得到证实（Tolstikhin 等，1974）。^3He的其他一些来源（通过氚）是：



$$^{238}U \longrightarrow 裂变产物 + 2\times10^{-4}\,{}^3H,$$
$$^7Li + \alpha \longrightarrow {}^8Be + {}^3H$$
$$^7Li + \gamma \longrightarrow {}^4He + {}^3H$$

然而，Mamyrin 和 Tolstikhin（1984）计算出这些反应的总$^3He/^4He$产率比分别为8×10^{-12}、$<7\times10^{-9}$及大约10^{-13}，使得它们与主要的（n，α）反应相比不重要。从这些观察与计算中可得出结论：在正常岩石中还没有发现能产生$^3He/^4He$比值显著大于10^{-8}的

核过程。然而，铀矿石产生低的比值，而富锂矿物产生异常高的比值。

观察到高$^{3}He/^{4}He$比值的另一矿物是金刚石。高达3×10^{-4}的值被 Ozima 和 Zashu（1983）解释为指示了原始地幔库，但被后来的研究者归结为或者核成因或者是宇宙成因产生的^{3}He。例如，Lal 等（1987）将来自扎伊尔的洪积金刚石中高$^{3}He/^{4}He$比值归结为暴露于地表时宇宙成因产生。

另一方面，Kurz 等（1987）和 Zadnik 等（1987）在深度分别为大约 26 m 和 200 m 的金伯利岩岩管中直接采出的金刚石测出高达1.4×10^{-3}的$^{3}He/^{4}He$比值。因为宇宙射线不能渗入这么深，这些氦的特征被归结为核成因产生。这种解释的证据来自于单个金刚石内同位素变化性的观察，并且$^{3}He/^{4}He$比值的测定高于后来研究中的太阳值。两种情况下，^{3}He的产生是由于锂的（n，α）反应。要发生这种过程，金刚石与它的包体必定被晶体外的中子活化。因此，金刚石本身中的放射成因^{4}He的产生受到抑制。

地球岩石中宇宙成因氦的产生由 Jeffrey 和 Hagan（1969）提出，但直到 Kurz（1986a）及 Craig 和 Poreda（1986）的研究才清楚地被识别出来。在对来自 Haleakala 火山的大陆熔岩的详细氦同位素研究中，Kurz 发现接近地表 0.5～0.8Ma 老的碱性玄武岩在阶段加热中的非常高的$^{3}He/^{4}He$比值。在风化表面 0.5 m 以内的样品低温释气得到超过10^{-3}的$^{3}He/^{4}He$比值（图 16-2）。这些值甚至高于原始陨石或太阳风的氦。相反，来自类似层位被埋在大约 160 m 下的较年轻熔岩流中样品的阶段加热得到似 MORB 的氦。由斑晶压碎释放的氦在埋藏和表面样品两者都给出了 MORB 特征。因此，Kurz 认为压碎释放的岩浆氦来自气泡，但阶段加热的老的地表样释放了来自基质中散布的宇宙成因氦。年轻的地表样品如 Haleakala1790 的熔岩流并不表现这种效应，排除了人为的原子弹爆炸的氚作为^{3}He来源。

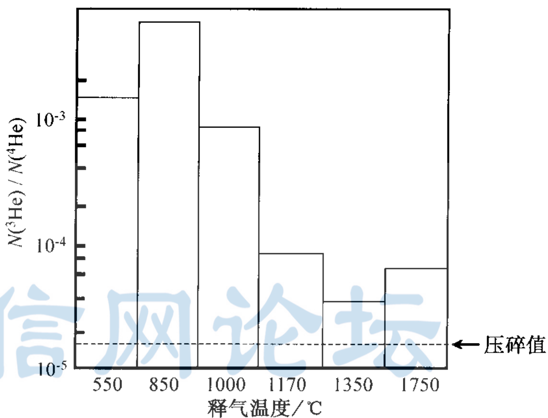


图 16-2 夏威夷 Haleakala 熔岩表面样品阶段加热的氦同位素分析
（据 Kurz，1986a）
低温释气阶段含有大量的宇宙成因组分

Kurz（1986b）继续检查宇宙成因^{3}He产生与熔岩流地表以下深度的函数关系。由宇宙成因中子引起的散裂反应在地表是主要的^{3}He源，但中子数向下呈指数减少。然而，^{3}He丰度表现出比预期的较小减少。这是由于宇宙射线μ介子的产生所致，它具比中子更大的渗入深度。由核捕获μ介子引起放出中子，对于锂随后通过（n，α）反应产生^{3}He。^{3}He不同产生途径的深度依赖性总结在图 16-3 中（Lal，1987）。

宇宙成因同位素对于测定岩石表面暴露年龄代表着一种有用的工具。然而，氦大的扩散系数在这类研究中应用^{3}He可能存在问题。例如，Cerling（1989）证明，氦常常并没有定量地被保存在石英中，它是表面暴露定年中最广泛使用的物质。另一方面，^{21}Ne表现出类似于^{3}He的宇宙成因产生随深度降低（Sarda 等，1993）。氖的较低扩散系数可使它在表面暴露定年中更广泛应用。

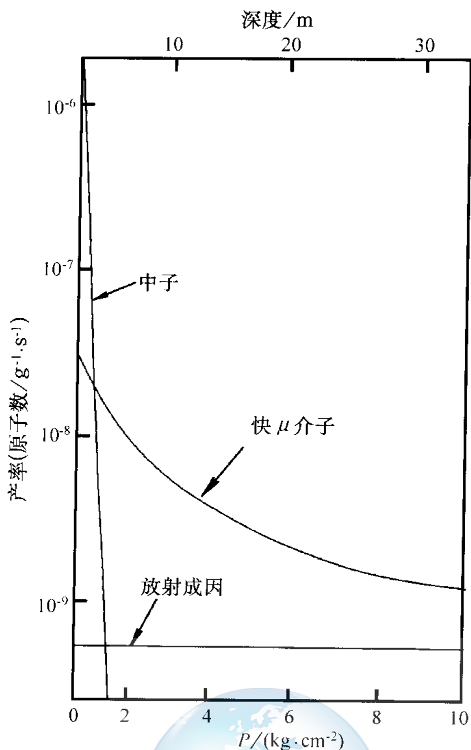


图 16-3　作为深度函数由不同过程计算出的^3He产率
（据 Lal，1987）

三、地球原始氦

Mamyrin 等（1970）和 Clarke 等（1976）作了大气$^3He/^4He$比值的精确测定，得到 1.40×10^{-6}和1.38×10^{-6}的比值。因为大气氦普遍被用作质谱标样，方便地将未知样品中的$^3He/^4He$比值表示为相对于大气比值的形式 $R_{unknown}/R_{air}$（R/R_a）。然而，因为大气中宇宙成因^3He的产生精确定量困难，不可能通过大气中的^3He比岩石中放射性产生的高两个数量级的简单的事实证明地球中原始氦源的存在。

当 Clarke 等（1969）发现来自太平洋的深水相对于大气富集^3He高达 20%时，便为地球中原始氦特征提供了更有力的证据。然而，Sheldon 和 Kern（1972）及 Lupton 和 Craig（1975）假设这可令人信服的是因为地球磁场的暂时变弱，此期间大气$^3He/^4He$的比值由更大的宇宙射线渗入而增高。

地球中原始氦令人信服的证据首先由 MaMain 等（1969）提供。他们从 Kuril 岛的热流体中发现了十倍于大气比值的$^3He/^4He$比值。随后，高达 20 倍大气的$^3He/^4He$比值在冰岛的热泉中发现（Mamyrin 等，1972）。甚至更高的 R/R_a 值在海洋火山岩中发现：来自冰岛新火山岩带的冰下玄武质玻璃高达 26（图 16-4）、来自远离夏威夷的 Loihi 海山玄武质玻璃高达 32（Kurz 等，1982）。相反，Craig 和 Lupton（1976）发现来自不同洋盆的 MORB 玻璃中具 9 左右的相当窄的 R/R_a 范围。随后的数据（如图 16-4）已经证实：相对在地幔柱中的大的变化，MORB 中氦同位素具窄的范围。

MORB 中等的氦同位素成分，位于大气与地幔柱源之间，可由来自上地幔的原始氦部分脱气，伴随着放射性成因氦的产生加以解释。这便引起上地幔发展出比未脱气下地幔低的$^3He/^4He$成分，这里放射成因产生氦被原始氦掩盖掉。这种地幔的部分脱气或“两库”模式最初是提出来解释氩同位素系统学（Hart 等，1979），并被 Kaneoka 和 Takaoka（1980）应用于氦。

不幸的是，对来自夏威夷 Haleakala 火山，Kaneoka 和 Takaoka 是依据斑晶中的稀有气体成分，随后被证明它们遭到大气氩和宇宙成因氦的污染（Fisher，1983；Kurz，1986a）。然而，上面所述的洋岛玄武岩数据是对原始地幔的可靠指示，因为全部情况下它们来自屏蔽了就地宇宙成因产生的岩石。因此，地幔氦的两库模式已被广泛接受。

另一方面，Fisher（1985）认为，洋岛玄武岩的稀有气体并不要求未亏损（非脱气）的地幔源。他主要根据 MORB 与 OIB 中非放射成因稀有气体的不同丰度。因此，如果 OIB 来自非脱气源，我们将预期它们比来自脱气上地幔的 MORB 玻璃含更多的氦。然而，OIB 玻璃实际上比 MORB 的^3He低 10 倍（Fisher，1985）。此证据看起来引出了两库模式

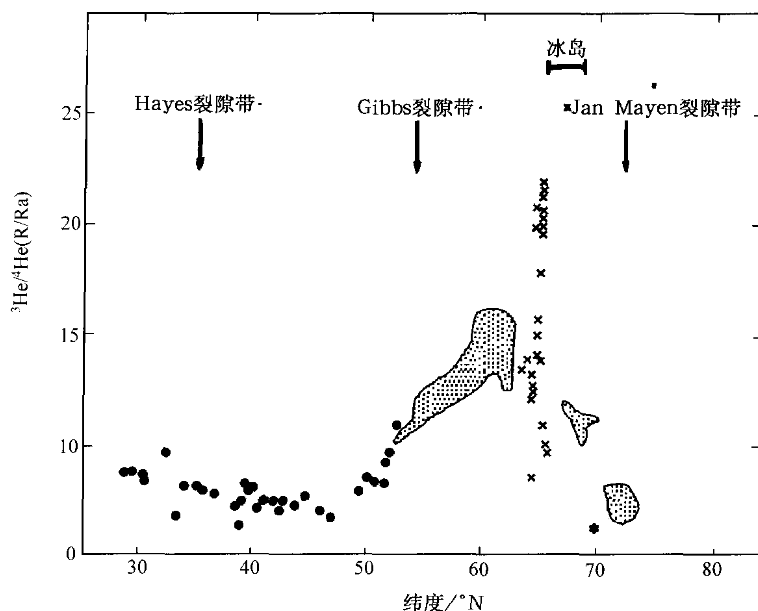


图 16-4　作为纬度函数的沿大西洋中脊的氦同位素比值图

（据 Kurz 等，1985）

说明相对于洋中脊（MORB）冰岛地幔柱的原始^3He特征

的一个问题，但不是决定性的，因为在熔融过程中稀有气体的行为没有较好限制。例如，地幔对流和洋中脊下熔体分离的动力学不同于地幔柱，并且洋中脊在熔融过程中可能从较大的地幔体中收集氦。因此，多数研究者倾向采用确定和不会有任何问题的涉及稀有气体丰度的两库模式的同位素证据。

地球中原始氦库的存在性最近受到 Anderson（1993）的挑战，他将这种特征归结为宇宙（星际间）尘粒子的消减。这种粒子由 Merrihue（1964）发现堆积于海底沉积物中。宇宙尘的$^3He/^4He$比值类似于富气体的陨石（大约为 3×10^{-4}），但与陨石不同的是，这些粒子能进入地球而不在大气中燃烧（Nier 等，1990）。因此，海底沉积物发展出“原始”氦同位素特征（图 16-5（a））。

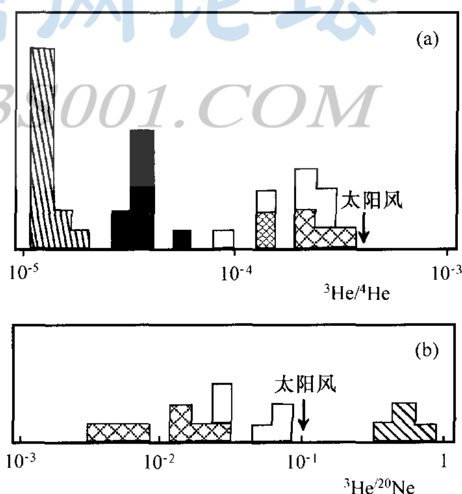


图 16-5　与洋中脊玄武岩（MORB）（斜线区）和洋岛玄武岩（OIB）（黑色）相比，宇宙尘粒子（斜交线区）与洋底沉积物（白色）的$^3He/^4He$比值（a）与$^3He/^{20}Ne$（b）比值的直方图解

（据 Allegre 等数据，1993）

宇宙尘粒子中的稀有气体被包裹在磁性颗粒中，它们相当耐热脱气作用（Matsuda 等，1990）。因此，海底沉积物中的宇宙成因氦可幸免于消减过程并被搬运到深部地幔。相反，捕获于洋底沉积物中的大气稀有气体非常易于热脱气。Staudacher 和 Allegre

(1988) 认为，与消减有关的火山作用至少以 98%的效率在沉积物达到深部地幔之前从中提取这些大气气体。

因为宇宙尘相对于大气稀有气体可幸免于“消减障”，它有潜力给出具原始成分特征的氦进入深部地幔。这种可能性几个研究者已经认识到了（Allegre 等，1993），但 Anderson（1993）对此模式更进一步将地幔热点中的原始氦信号归结为消减的宇宙尘。因为该模式的深远影响，定量检查它是重要的。

Anderson 计算出进入到地球的总^{3}He 量只有 0.4%进入到海底沉积物中。这便提供了 8×10^3 cm^3/a 进入地幔的^{3}He 潜量，它比估计的^{3}He 从洋中脊逃逸速率（2.5×10^6 cm^3/a）低 300 倍。现在多数研究者认同（尽管不包括 Anderson）MORB 源的成分由来自地幔柱（OIB 源）的物质供给缓冲。因此，如果亏损地幔（MORB 源）达到氦的稳定态，那么^{3}He 的丢失可由深部地幔柱取代。但是如果这些柱以现在的速率由^{3}He 的消减为主，它们仅占此种氦的 0.3%。这个问题通过采用过去高得多的^{3}He 消减速率，并伴随着在下地幔中储存几十亿年能加以克服。这样高的地外物质输入在地球早期历史中的强烈陨石冲击过程中有可能（像月球上所记录的那样）。然而，这种效应可能部分被地球早期历史中消减板片内更热的条件抵消掉。

Anderson 利用了氖同位素证据来支持这种宇宙原始氦模式。然而，Allegre 等（1993）使用这些数据对能进入地幔柱源的宇宙成因^{3}He 的量给出了上限。他们注意到宇宙尘中的^{3}He/^{20}Ne 比值比上地幔中的低 1～2 个数量级（图 16-5b）。并且，氦具有比氖高得多的扩散系数，它将增强消减作用中从宇宙尘颗粒中它的优先脱气（Hiyagon，1994）。因此，看起来宇宙尘的消减作用不能提供地幔^{3}He 预算的一小部分而不引起海洋玄武质玻璃的过度^{20}Ne 富集。因此，该证据继续有利于地球内的原始氦库。

四、氦和热

^{232}Th、^{235}U、^{238}U 的衰变分别产生 6、7、8 个^{4}He 原子，但这些同位素也对地球的总放射性热作贡献（其他的源是^{40}K）。因此，氦与生热应是相关的。据 MORB 分析，假定 K/U 比值为 10^4（Jochum 等，1983）、Th/U 比值为 4，O’Nions 和 Oxburgh（1983b）计算出地幔中产生一焦耳的热将产生 10^{12}个^{4}He 原子。然后他们便计算出产生观测到的氦和热通量所需要的 U 浓度（图 16-6）。

O’Nions 和 Oxburgh 确定在海洋中，放射成因的氦通量（占总量的 88%）可由全地幔平均 1.5×10^{-9}或地幔上部 700 km 维持平均 5×10^{-9}的铀含量。然而，此量的铀（与相当的 Th 和 K）仅能产生所观测到的海洋热流的 3%。因此，他们的结论是海洋热流的 97%一定来自下地幔或地核，相比之下这种原始氦仅占 12%。

过量的热可能来自核的结晶作用，但 O’Nions 和 Oxburgh 判断它不适于维持全地球历史上的热流。因此，他们提出边界层制约氦从“原始”库的向上搬运比热的传输要有效得多。他们视此边界层于 700 km 深处，将上、下地幔分开。其他的研究者倾向于核幔边界。但近来的研究表明，核的氦预算可能是有限的（Matsuda 等，1993）。

大陆氦通量的 99%是放射成因的，并可由地壳上部 8km 中相当于维持 6×10^{-6}的铀浓度。这也能解释大陆热流的 50%。因此，大陆热流的另外 50%必定来自陆下，而不到 1%的大陆氦通量（原始 + 放射成因）来自地幔。这种情况下，很清楚大陆地壳是一种边界层。幔源热可传导通过它，但幔源氦仅在一定的不连续地区渗过地壳。这些就是正常的

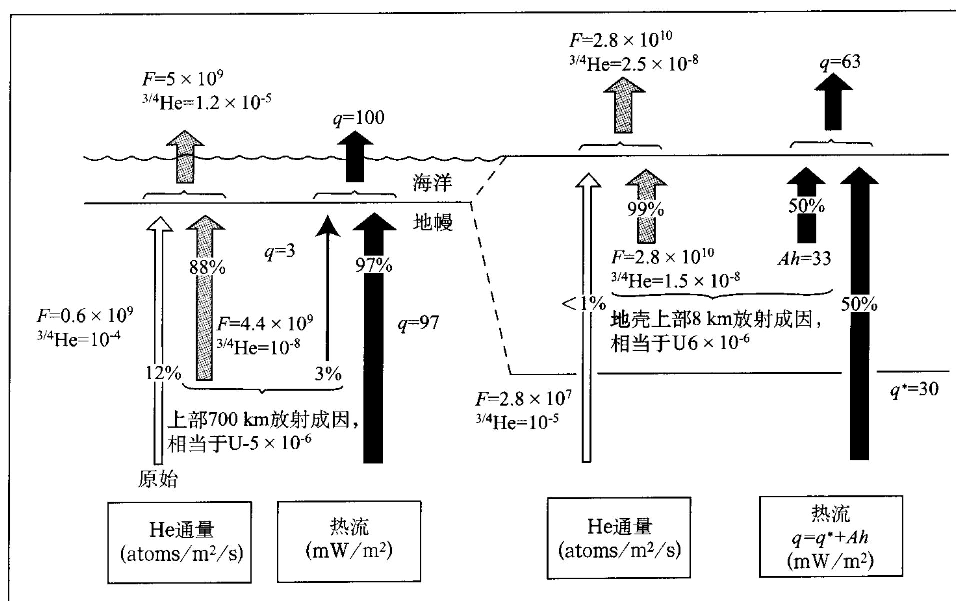


图 16-6 大陆与大洋区计算的平均氦（F）与热（q）通量的对比

（据 O’Nions 和 Oxburgh，1983）

活动岩浆区。

井气研究表明了地幔通过地壳局部搬运性质。Oxburgh 等（1986）已经证明起因于地壳负载的沉积盆地，如 Alpine 磨拉石盆地，得到 0.05 左右非常低的 R/R_a 的氦；而由伸展构造形成的沉积盆地，如莱茵地堑和匈牙利的 Pannonian 盆地可得到 1 左右的高得多的 R/R_a 的氦（图 16-7a）。美国南部巨大的“Panhandle”气田特别有趣，它是世界上最大的气田之一，其氦含量高达 2%。在南部，该气藏被抬升的元古宙—古生代基底掩盖，并且在该区已测得低至 0.06 的 R/R_a 值（图 16-7b）。相反，该气藏的北部是现代火山岩活动区。这里，已测得高达 0.2 的 R/R_a 值，对应于 2%MORB 型氦（Oxburgh 等，1986）。

五、氦和挥发分

氦同位素数据与其他稀有气体示踪体的比较将在下面讨论。然而，氦同位素成分也能用于对其他挥发分解释作重要限制，其中最重要的是二氧化碳与甲烷。

地球中的碳通量，因为该元素强的化学活动性，要限制是困难的。然而，Marty 和 Jambon（1987）认为，如果在主要地幔产物如 MORB 中碳的丰度能与 ^3He 相关，那么在各种环境中氦通量可用于测量碳通量。他们对来自不同洋盆的 MORB 比较其 $C/^3He$ 数据，发现它们分布在平均 $C/^3He$ 比值大约为 2×10^9 的相当窄的范围内。在平行研究中，Jambon 和 Zimmermann（1987）证明，由加热 MORB 玻璃与压碎气泡测定的 $C/^3He$ 比值是类似的（图 16-8），表明了所测比值指示着玄武质岩本身并且在喷发中相互没有发生严重的分馏。这是因为在玄武质岩浆中氦和二氧化碳具类似的溶解度。总之，这些证据表明，所测定的比值是世界范围上地幔 $C/^3He$ 通量的典型值。

O’Nions 和 Oxburgh（1988）通过提出 $C/^3He$ 的海洋上地幔通量也可应用到透过大陆岩石圈的幔源挥发分通量而作了进一步的推广。他们将匈牙利 Pannonian 盆地作为实例

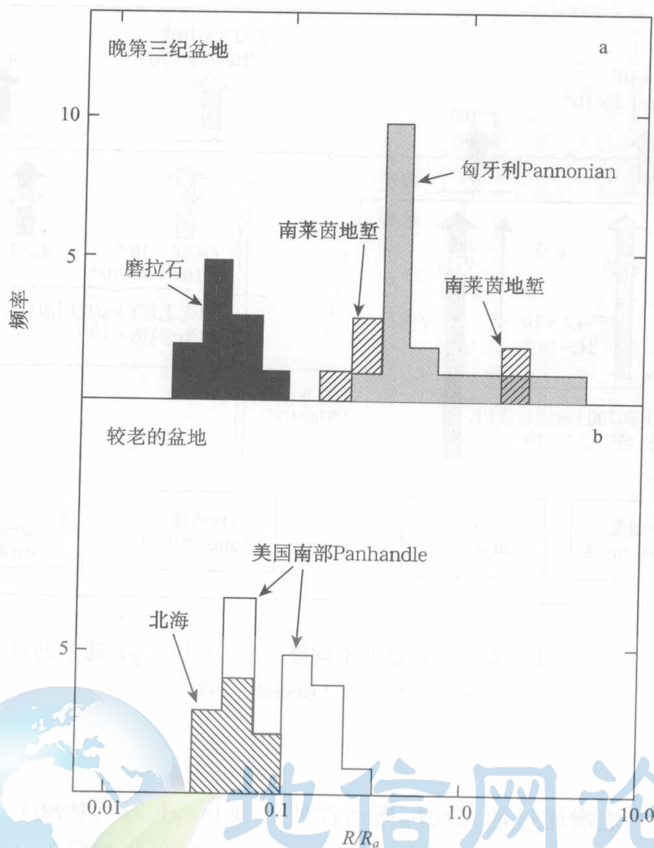


图 16-7 不同类型沉积盆地中 R/R_a 值（对数）变化直方图

（据 Oxburgh 等，1986）

进行检查，其 R/R_a 值高达 6，表明了该盆地中部分的总氦通量的 90% 由幔源氦组成。这是由于其伸展构造环境所致。Pannonian 盆地中主要含水层的氦丰度测量由 Martel 等（1989）用来估计此盆地总体的地幔^{3}He 通量（8×10^4 atoms/m^2/s），它大于全球平均的海洋通量（图 16-6）。因此，O' Nions 和 Oxbiugh 得出结论：如果像 Pannonian 盆地这样的伸展带组成岩石圈的重要部分，那么它们也对地壳的全球碳总量作出了主要贡献。

O' Nions 和 Oxburgh 通过在地球主要库中 C/K 比值相等，得出岩浆的 C/K 通量是类似的，探索将这些结论进一步扩展。通过约束钾，反过来约束^{3}He 通量。他们试图定量化，像在 Pannonian 盆地中所见的玄武质裂谷岩浆作用形成大陆的重要性一样。计算如图 16-9 所示。对于不同^{3}He 通量对角线定义了可能因大陆裂谷火山作用引起的大陆质量总分数。如果 Pannonian 的^{3}He 是有代表性的，在地球历史中，在任何时间它们覆盖相应的大陆表面积，那么这类岩浆省能构成大陆总质量的 5%～10%。因此，它们可能是形成大陆过程中的一种重要机制。

六、氦与非挥发分

尽管氦同位素比值为地球中的原始气库提供了最好的证据，但这种单一的同位素比值不能提供足够的自由度以限制预期出现于地幔中的复合过程。因此，作了各种尝试将氦同

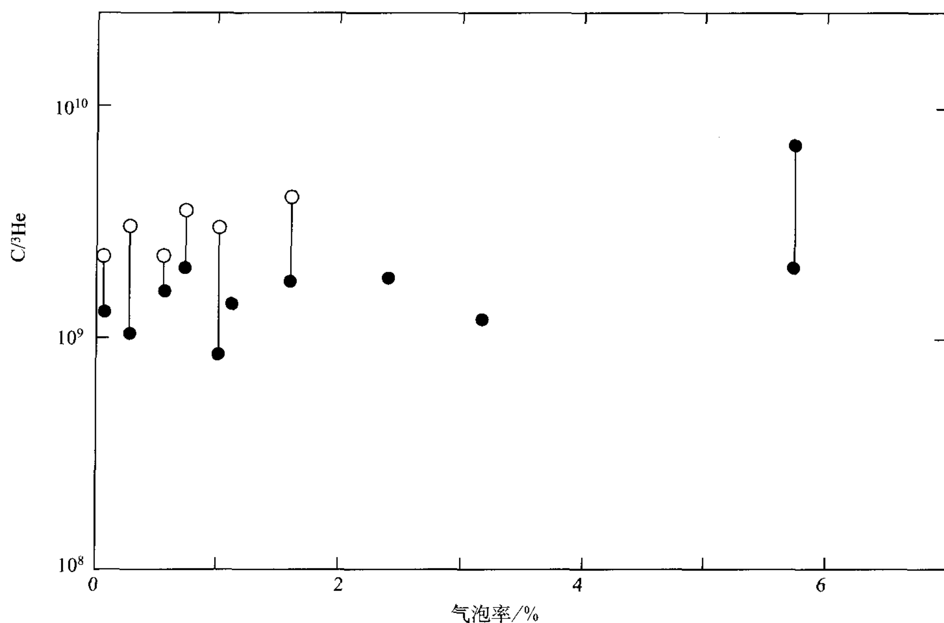


图 16-8　洋中脊玄武岩（MORB）样品的 $C/^3He$ 对玻璃气泡率图解

（据 Marty 和 Jambon，1987）

○ 加热的玻璃，● 压碎的气泡

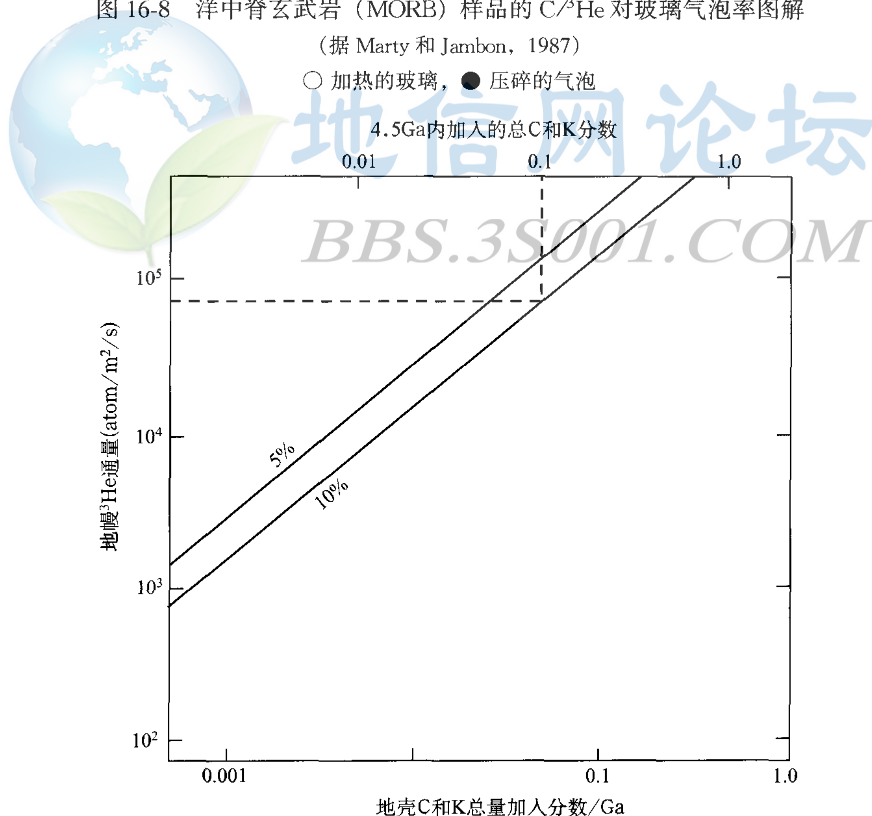


图 16-9　经历扩张构造的大陆岩石圈造陆活动与 ^3He 通量的关系图

（据 O' Nions 和 Oxburgh 修改，1988）

位素与海洋玄武岩中的其他同位素比进行比较，为地幔过程提供另外一些限制。

方法之一是氦同位素与锶同位素数据的对比（Kurz 等，1982；Lupton，1983）。在氦同位素比值对$^{87}Sr/^{86}Sr$图上，MORB 形成一有限范围的成分，但洋岛玄武岩广泛散布（图 16-10）。而 Loihi 构成最原始的氦成分，一些洋岛，如特里斯坦、戈夫及亚速尔群岛具比 MORB 低（更多放射成因）的$^{3}He/^{4}He$比值。这就要求有来自长寿命的富 U 或 Th 源的放射成因氦的组分，由再循环的海洋地壳和沉积物进入到地幔是能最容易得到满足的。

氦和锶相结合的同位素数据表明，当地幔柱代表相对于 MORB 富集的源时，它们具有两种类型（Kurz 等，1982）。一类像夏威夷和冰岛，代表了可能是一深部地幔原始库渗出的稀有气体。另一类像特里斯坦、戈夫和亚速尔群岛仅代表了再循环物质，尽管这些地幔柱动力学上已很好确定。图 16-10 也表明第三种类型的地幔柱源的存在，以萨摩亚为代表。这可能是因为原始与再循环氦的混合结果。如果再循环物质下沉进入地幔直到其堆积到原始氦源（常被地球化学家当作下地幔）顶部上的边界层，这样的情形完全是可行的。来自萨摩亚的新数据继续支持这种混合模式（Farley 等，1992）。

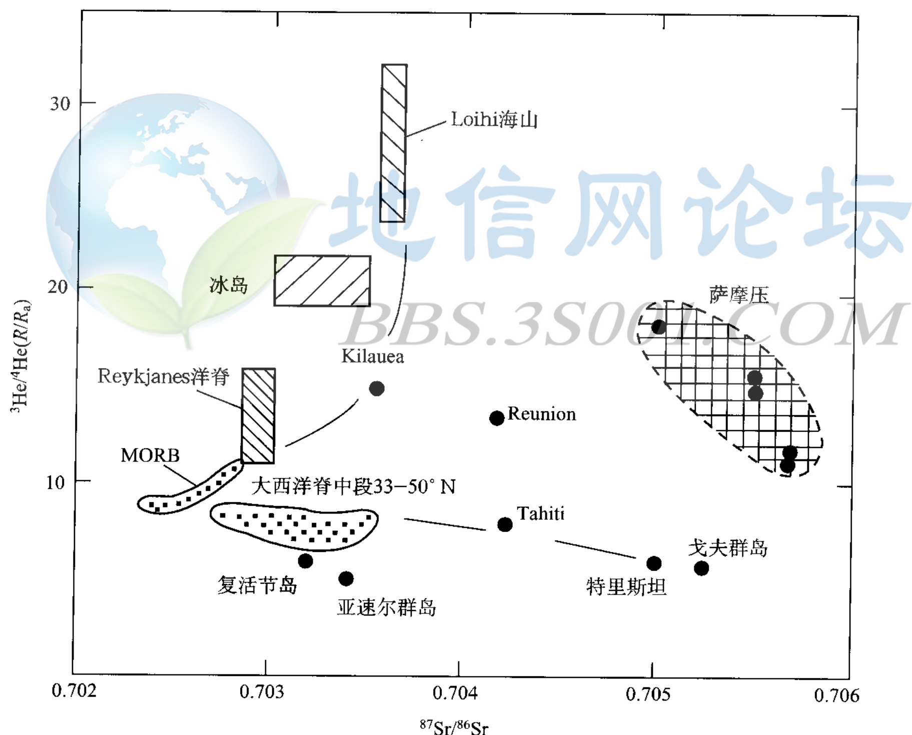


图 16-10 $^{3}He/^{4}He$比值对 Sr 同位素比值图解

（据 Lupton，1983）

说明了 MORB 库与原始的和再循环的地幔柱源之间的混合

图 16-10 中的 MORB 区分裂成具地理边界的两部分。主要区稍趋于原始源，而 33°与 50°N 之间的大西洋中脊形成次级的具更多放射成因氦的区，与被附近亚速尔地幔柱的污染相一致。这些证据表明，地幔柱分裂成局部污染 MORB 源的串珠。根据污染，任何给

定洋脊段的地幔柱物质的性质，MORB 排列可趋向于或者原始或者是再循环的地幔柱。

第二节 氩

原始的、"过剩的"或"继承的"氩通常被认为是 K-Ar 或 Ar-Ar 定年中要避免的一个问题。然而，这种氩的同位素成分能用作有力的地球化学示踪体，特别是与其他稀有气体数据一起使用时。

大气污染在"重"稀有气体分析中比氦是要严重得多的问题。这是因为由于氦从大气中逃逸、丰度低，而重稀有气体在地球全历史中积累于大气中。为了驱除吸附的大气气体，在分析前必须对仪器和样品都进行严格的烘烤。因为继承氩的首个清楚证据是由绿柱石的分析提供的，其环状结构通常适合大量的原始氩，掩盖了大气污染效应。由 Aldrich 和 Nier（1948）首先在绿柱石中发现"过剩"氩，并得到了 Damon 和 Kulp（1958）更详细的研究。后两位研究者发现太古宙绿柱石含有多于 99% 的过剩氩并且其 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值高达 10^5。

观察到绿柱石的 ^{40}Ar 量随着地质时间而减少（图 16-11），导致 Damon 和 Kulp 提出在太古宙地球的广泛早期脱气，向现在呈指数降低。图 16-11 所示的绿柱石数据也被 Fanale（1971）用来支持地球早期灾变脱气的更极端模式。他认为，它们并不与像 Turekian（1964）提出的地球历史中恒定脱气强度模式一致。

Schwartzman（1973）利用来自 2.7 Ga 老的静水杂岩 Ar 同位素数据支持早期脱气模

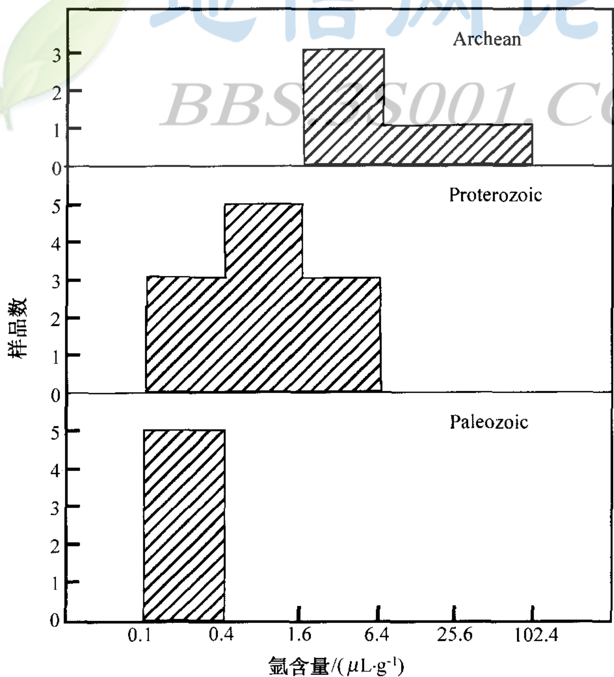


图 16-11 以年龄分组的绿柱石氩含量直方图

（据 Damon 和 Kulp，1958）

说明随时间 ^{40}Ar 含量的减少

式。因为它是基性岩浆，它能得到比具有潜在大量地壳输入的含绿柱石伟晶岩更直接的太古宙地幔的信息。静水杂岩中的辉石具$^{40}Ar/^{36}Ar$比值至少17900的过剩氩，对于计算的2.7 Ga老的幔源最大^{36}Ar/硅比值为3×10^{-11}。现在的大气^{36}Ar对地幔硅的比值为1×10^{-10}。因此，地球明显在太古宙末至少脱掉了它现在范围的70%的气。

洋底玄武岩玻璃是现今地幔稀有气体预算的重要信息源，因为喷发地高水压在样品中保持着初始岩浆氩。并且，迅速地淬火减少了溶解于海水中的大气氩的污染。相反，枕状玄武岩的结晶核大量脱去了岩浆稀有气体并在结晶过程中遭到大气气体的污染（Fisher，1971）。

Hart等（1979）将海底玄武岩玻璃中最大3×10^{-6} mL/g的^{40}Ar含量作为现今上地幔源（UM）^{40}Ar含量的估计。通过从全硅酸盐地球的平均^{40}Ar含量（由其K丰度估计出）中减去此值，并将此与大气和地壳总^{40}Ar预算相比，Hart等计算出脱气的地幔质量。该计算如方程（16－1）所示，这里方括号代表浓度：

$$\text{脱气地幔的质量} = \frac{^{40}Ar_{atm} + {}^{40}Ar_{crust}}{[^{40}Ar_{BSE}] - [^{40}Ar_{UM}]} \qquad (16-1)$$

利用该方程，全硅酸盐地球中660×10^{-6}的钾丰度意味着仅需地幔总质量的25%脱气。

Hart等提出上地幔也彻底脱去了^{36}Ar，因此，随后放射成因的^{40}Ar的产生得到高达16000的高$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。相反，下地幔并不明显脱氩，因此，放射成因^{40}Ar的产生被原始组分掩盖，只得到稍高于大气值的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。Hart等注意到，预测来自洋中脊的洋底玻璃和地幔柱中分别观测到的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值的这些模式的类似性（图16-12）。他们认为，这说明了这些数据没有受到大气的严重污染。

相对较少脱气或“未亏损”地幔库的概念对于重稀有气体受到Fisher（1983、1985）的激烈争论。他认为，地幔柱环境中测得的低$^{40}Ar/^{36}Ar$比值是大气污染的结果。这种争论最初的对象是熔岩中地幔包体的数据（Kaneoka等，1980）。这些看起来含有原始氩和氦，但随后证明被大气氩和宇宙成因氦污染。水下的玻璃可能更耐这些影响，然而这些数据的解释引起了激烈的争论。

为了区分大气污染与未脱气地幔源，有必要采取严格的实验措施。样品与设备在分析前彻底烘烤，经常的空白测定以证明这些程序的有效性。由来自大气或海水的氩对玻璃的污染可通过寻找样品内同位素的不均一性加以评估。方法之一是将热脱气产物与通过压碎从气泡中释放的气体进行对比（如Hart等，1983）。另一种方法是通过阶段加热完成稀有气体分析（如Staudacher等，1982），对一MORB样品的分析在图16-13中说明了该程序。吸附的大气稀有气体在低温加热阶段被释放出来，可估计出污染效应的严重性。Staudacher等（1986）利用阶段加热和压碎对样品污染作了最严格的调查。

Hart等（1983，1985）监测了利用稀气体丰度型式的有效性（图16-14）。封闭的地幔系统放射成因的$^{4}He/^{40}Ar$比值（大约为2）是由母体（U/K）丰度比估算出的。这应相应于地球中原始稀有气体库的现今特征。相反，海水在He/Ar比值上亏损，因为氦从大气中的逃逸。多数MORB玻璃富集He/Ar比值，这是由于MORB岩浆脱气过程中挥发分的分馏。然而，有几个MORB玻璃与来自Kilauea侧翼的“地幔柱”玻璃一起表现出强烈的海水污染影响（图16-14）。Hart等（1983）证明，某些这类影响是由于样品蚀变，因

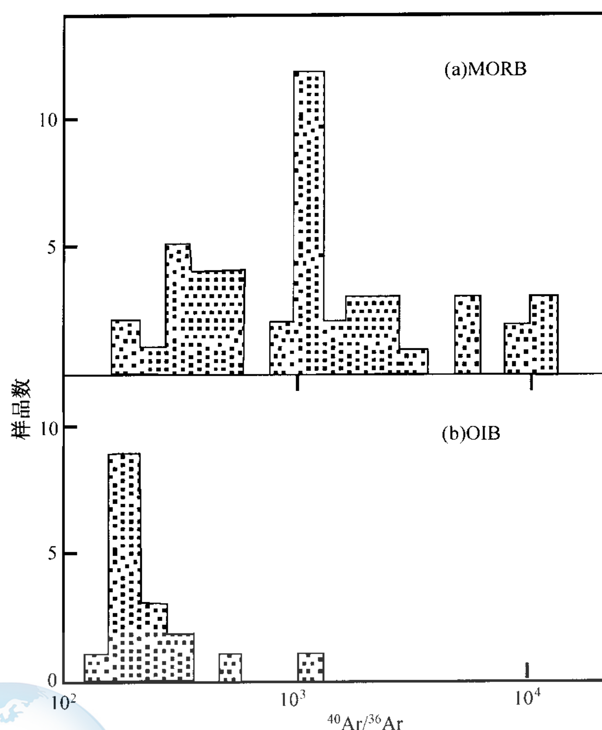


图 16-12　洋中脊玄武岩（MORB）与洋岛玄武岩（OIB）中$^{40}Ar/^{36}Ar$比值直方图

（据 Hart 等，1979）

说明了明显不同的同位素组成

为重复分析得到显著不同的 He/Ar 比值。然而，他们提出其他一些样品在火山基底通过厚的海洋地壳的侵位过程中作为岩浆可能已遭到污染。

为了进一步评估 MORB 型与未脱气地幔源的氩同位素特征，Allegre 等（1983）和 Staudacher 等（1986）对比了来自洋中脊和来自夏威夷地幔柱的玻璃中的氩和氦同位素比值。Loihi 海山给出了未污染幔源物质的最高$^3He/^4He$比值（图 16-15 中以其倒数形式$^4He/^3He$比值表示）。因为 Loihi 玻璃的这种氦特征被认为是原始的，Allegre 等将这些样品中的低氩同位素比值同样解释为未脱气地幔源的指示。

图 16-15 中 MORB 区具叉形特征，Staudacher 等（1986）将其归结为原始与大气氦库的混合作用。两个混合分支表现出强曲线性，这是由于脱气的 MORB 库相对于大气与地幔柱库具非常低的氩含量。相反，来自 Loihi 的纯橄榄岩包体远离 MORB－地幔柱混合线。该样品的氩特征与海洋岩石圈中的起源相一致。该样品高的^3He含量不可能是宇宙成因的（像其他包体一样），因为它是水下的。因此，被认为是来自主体岩浆的氦在喷发前扩散进入到包体中。

Allegre 等（1983）观测到在$^{40}Ar/^{36}Ar$对锶同位素比值图上 MORB 玻璃也落在脱气与非脱气（地幔柱）源合理的混合线上（图 16-16）。他们认为，这些混合线具有与预期的表面混合过程不同的轨迹，因此，这些同位素数据是地幔源中的过程指示。然而，因为稀

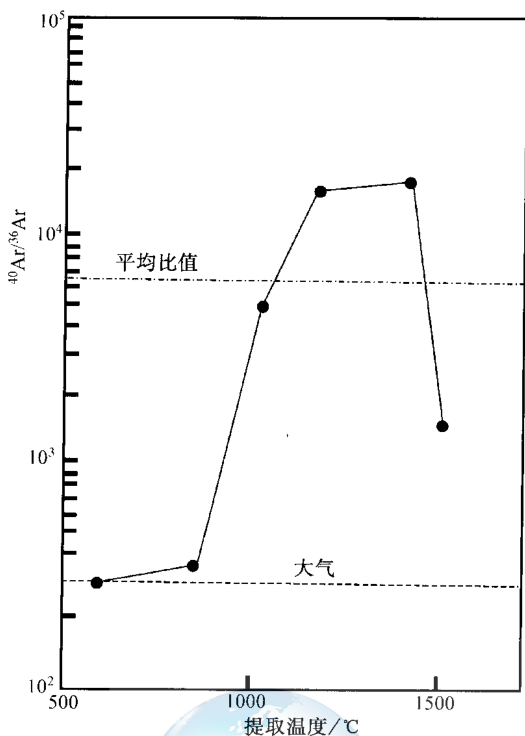


图 16-13 洋中脊玄武岩玻璃测定的氩同位素比值对提取温度图解

（据 Staudacher 和 Allegre，1982）

说明了低温部分（<1000℃）可能有大气污染

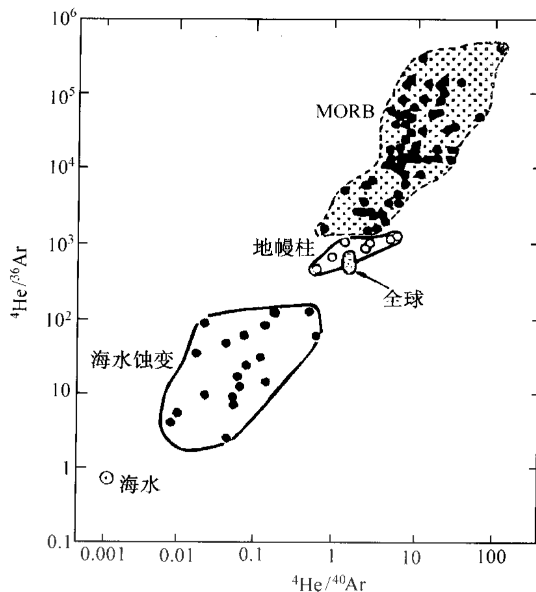


图 16-14 ^{4}He/^{36}Ar 对 ^{4}He/^{40}Ar 图解

（据 Dickin，1995）

说明了水下玄武岩玻璃成分与海水的关系及计算的全球成分；空心圆为 Hart 等（1983）分析的 Reykjanes 洋脊玻璃

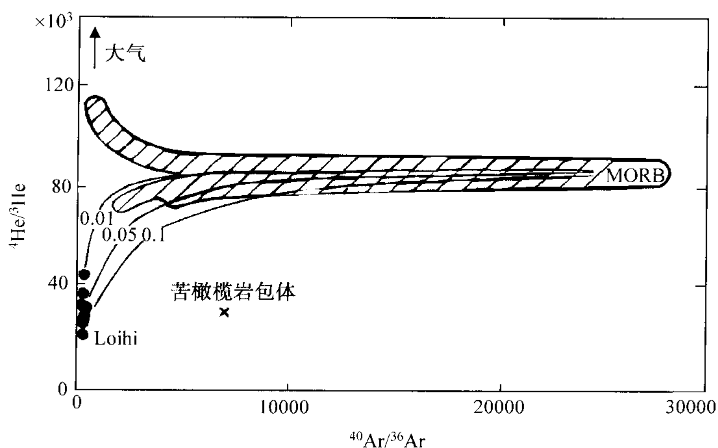


图 16-15 洋中脊玄武岩（MORB）与地幔柱环境的水下玻璃氦对氩同位素图解

（据 Staudacher 等，1986）

混合线表示相对于 MORB 源 Loihi 的不同 ^{3}He/^{36}Ar 比值

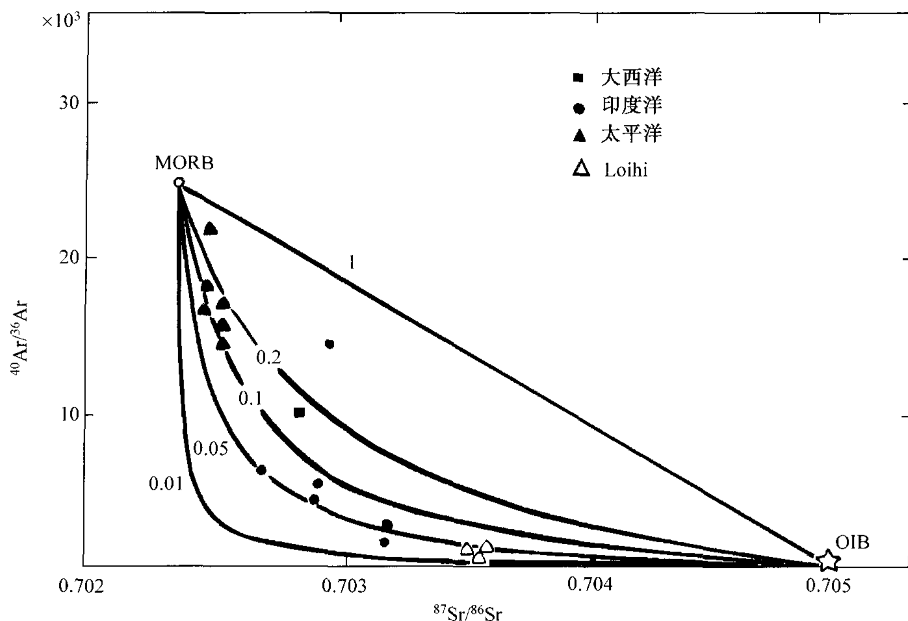


图 16-16　水下玄武岩玻璃的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值对$^{87}Sr/^{86}Sr$比值图解

（据 Allegre 等，1986）

表示了 MORB 与 OIB 源间一致的混合，不同的混合线所标数值指示相对于 OIB，MORB 端员中的$^{36}Ar/^{86}Sr$比值

有气体可能与亲石元素系统解耦，混合线轨迹可能不是端员成分的可靠指示。

Patterson 等（1990）认为，Loihi 玻璃中的氦同位素系统学可能也与氩解耦，因为端员间 He/Ar 比值的极端的差别（例如，由图 16-15 中提出的混合线的双曲线形式所示）。他们指出，海水具比 Loihi 玻璃高二到四个数量级的^{36}Ar，但低两个数量级的^{3}He。因此，Loihi 岩浆中的氩同位素比值已被海水污染而没有影响氦特征。在 MORB 玻璃中，这类可变的污染产生了$^{40}Ar/^{36}Ar$与$1/^{36}Ar$之间的相关性，指示了大气与地幔氩的简单混合（Fisher，1986）。然而，Loihi 数据并不显示这种相关性。因此，地幔柱环境中大气污染模式难于作出关键性的评估。

Farley 和 Craig（1994）根据拉斑玄武岩质地幔柱玄武岩中橄榄石斑晶的氦和氩测定对此问题作了新的检查。来自 Juan Fernandez 热点的此样品中，Farley 和 Craig 可显示在由压碎斑晶释放的流体包体的^{4}He与^{40}Ar丰度间的正相关性。该相关线与这些同位素明显的大气污染不一致，因为大气具可忽略不计的^{4}He。因此，这种相关线必定是因为从具有恒定$^{4}He/^{40}Ar$比值的地幔源中对不同气体总量的取样。

相反，Farley 和 Craig 在^{4}He与^{36}Ar丰度没有观察到相关关系。因此，他们认为^{36}Ar的丰度必定已受到大气污染的扰动。然而，即使是富气体的样品表现出这种行为，分析空白也不可能是其原因。因此，Farley 和 Craig 将此影响归结为海洋地壳内由海水氩对岩浆的污染。因此，他们认为，由 Juan Fernandez 热点代表的地幔源具最小的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值，等于所观测到的 7700 的最大$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。然而，这并不是下地幔（未脱气库）氩同位素比值的下限，因为 Juan Fernandez 地幔柱在其通过 MORB 源的上升过程中已被放射成

因的氩污染。

如果海水污染模式是正确的，它将使玄武质玻璃作为来自下地幔原始氩样品的可靠性受到怀疑。然而，它并不能推翻地幔稀有气体的“两库”模式；它简单地意味着深部地幔的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值不能直接测定。氖同位素证据可能通过起着大气污染的监示体有助于将可能值的范围缩小。

第三节　氙

氙是具有9个稳定同位素的重稀有气体（图16-17）。Reynolds（1960）首先说明了陨石中的^{129}Xe丰度的变化，它由已灭绝核素^{129}I产生。四个其他同位素是^{238}U（Wetherill，1953）及已灭绝核素^{244}Pu（Kuroda，1960）两者的裂变产物。方便地将氙同位素丰度与^{130}Xe比，它是非放射成因的，并也不受散裂产生影响（Staudacher等，1982）。

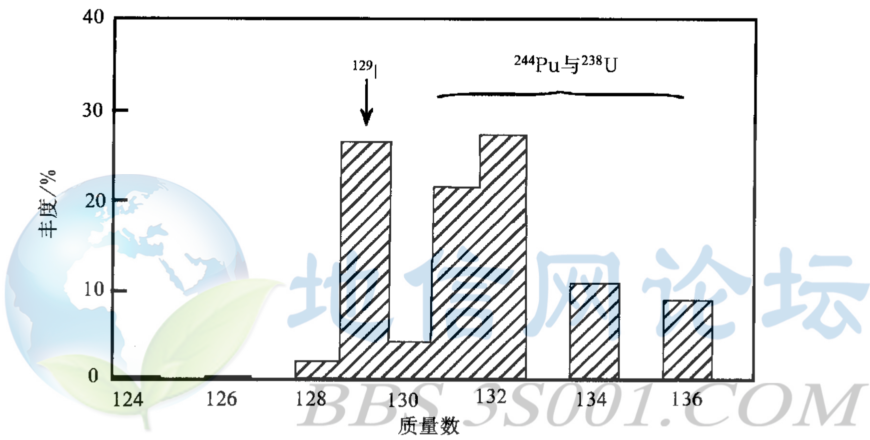


图16-17　地球岩石中氙同位素丰度直方图

（据Dickin，1995）

随图表示了放射成因核素的产生路径

因为Xe是两个已灭绝核素的示踪体，陨石“氙学”是研究太阳系凝聚的有力工具（Reynolds，1963）。然而，“地球氙学”也是理解地球分异过程的有力工具（Staudacher等，1982）。地球中过剩^{129}Xe（相对于大气氙）的首个证据来自新墨西哥Harding县的CO_2井气（Butler等，1963）。该证据有如此深远的意义，以致随后有不少于4个项目致力于研究Harding县井气（Boulos等，1971；Phinney等，1978；Smith等，1981；Staudacher，1987）。

花岗岩的氙同位素数据研究表明（Butler等，1963），不像重的氙同位素，^{129}Xe由裂变或中子活化反应并不产生明显量的^{129}Xe（相对于非放射成因氙）（图16-18）。因此，Butler等得出结论：幔源气中的过量^{129}Xe必定是因为地球形成后不久，由已灭绝的^{129}I衰变产生。地球中这种已灭绝核素（$t_{1/2}=16$ Ma）的存在表明，其增生必定发生在陨石的几个Ma内，它也通常显示出^{129}Xe异常。

Harding县井气相对于大气也含有氙131、132、134与136的异常。Butler等（1963）

及 Hennecke 和 Manuel（1975）所作的早期工作表明，其中一些是钚成因的。然而，由 Phinney 等（1978）所作的更精确分析表明，井气中相对于^{136}Xe 的^{131}Xe、^{132}Xe、^{134}Xe 的过剩较好地与由^{238}U 而不是^{244}Pu 的自发裂变计算出的同位素产生相匹配（图 16-19）。

地球氙同位素的进一步发展要求将井气数据放到主要地球库更广的视点中去。技术的进步，允许作水下玻璃的氙分析，使得这成为可能。Staudacher 和 Allegre（1982）发现，MORB 玻璃表现出在过剩^{129}Xe 和氙的其他重同位素之间一致性的关系。这得到了随后的研究证实（Staudacher，1987），表明最富^{129}Xe 的井气分析位于与 MORB 相同的相关线上（图 16-20a）。

井气和 MORB 成分在^{40}Ar/^{36}Ar 对^{129}Xe/^{130}Xe 图上（图 16-20b）也是一致的。这为 Harding 县井气代表着类似 MORB 源的上地幔提供了有力的证据。

Staudacher 和 Allegre（1982）认为，MORB 中^{129}Xe 的过剩可由与 MORB 中放射

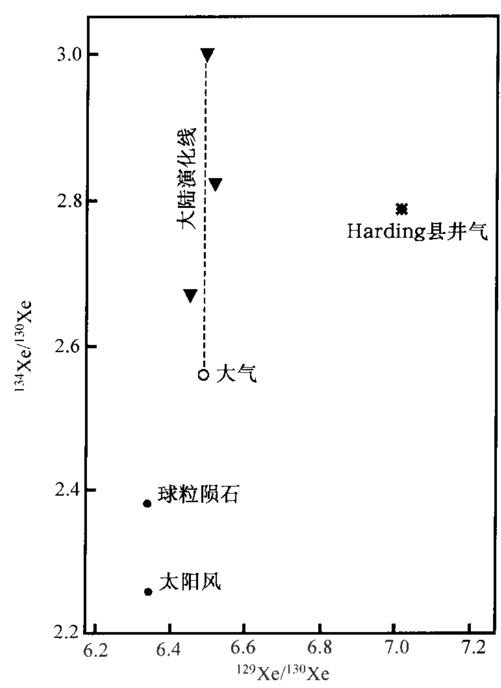


图 16-18　1978 年以前分析的花岗岩和井气的裂变成因的^{134}Xe/^{130}Xe 对碘来源的^{129}Xe/^{130}Xe 图解

（据 Staudacher 和 Allegre，1982，有修改）

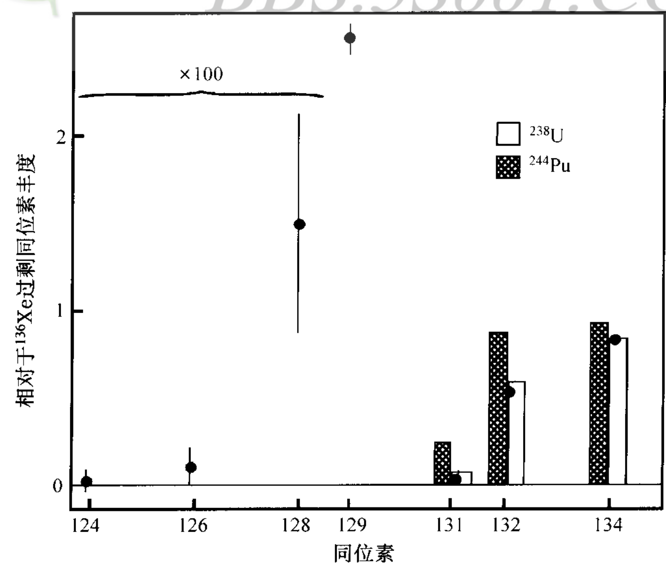


图 16-19　相对于大气井气中氙同位素过剩丰度图解

（据 Phinney 等，1978）

以相对于过剩^{136}Xe 的比值表示；数据与由^{238}U 和^{244}Pu 裂变产生的模拟产率进行对比

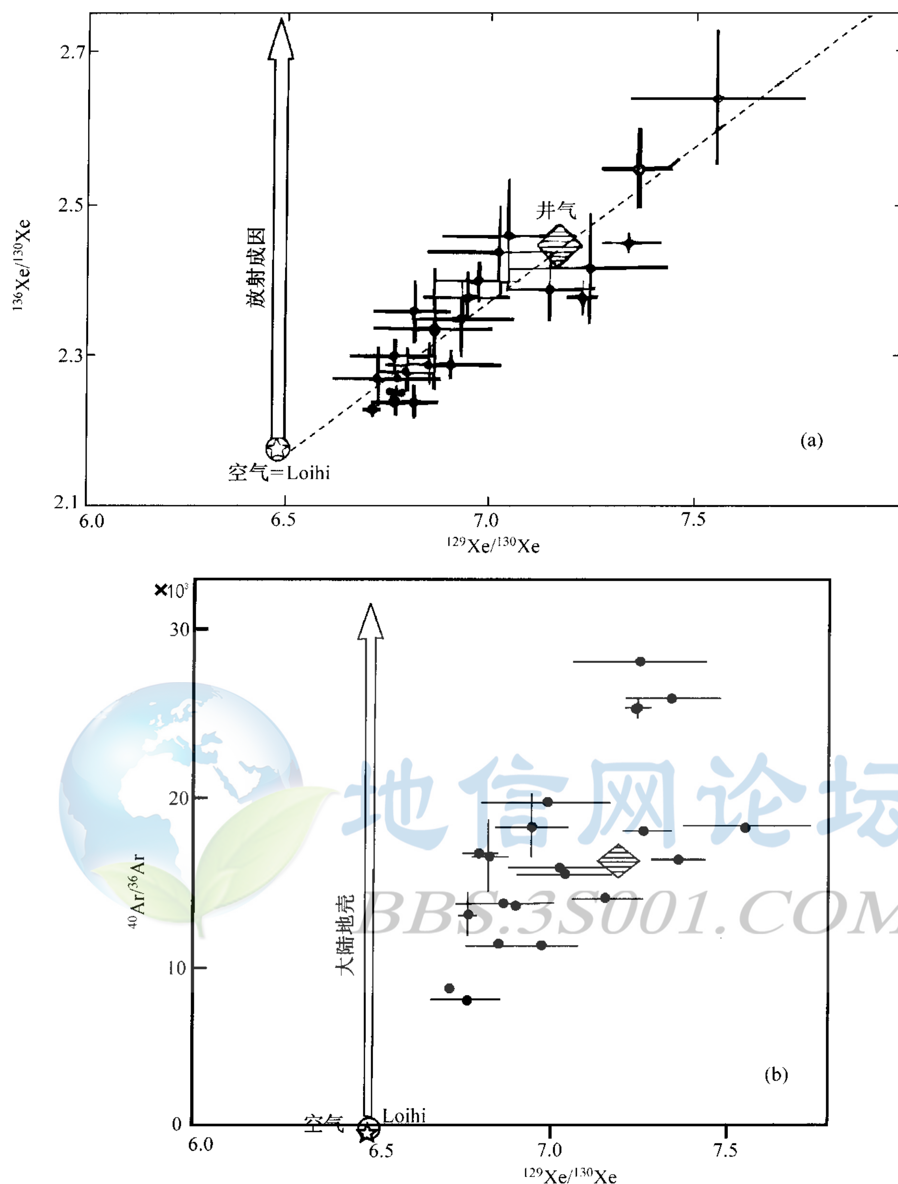


图 16-20　MORB 玻璃的^{136}Xe/^{130}Xe（a）与^{40}Ar/^{36}Ar（b）对^{129}Xe/^{130}Xe 图解
（据 Staudacher，1987）
与其他地球样品的组成对比

成因 Ar 富集的相同方式加以解释。如果亏损^{36}Ar 的上地幔脱气过程发生于地球历史的非常早期，那么包括^{130}Xe 的原始稀有气体应该已经丢失了，而^{129}I 仍保留在地幔中。由此过程产生的高 I/Xe 比值可使少量的^{129}I 保留在上地幔中产生其衰变后可测出的过剩^{129}Xe。因此，上地幔脱气比亲石元素亏损（成地壳）出现要早得多，尽管这两个过程看起来大致影响类似的地幔分数。

Loihi 海山和 Reykjanes 洋脊的玻璃中氙同位素成分的分析给出的结果在大气稀有气体

的误差内，但这种特征的成因一直存在着广泛的争论。Allegre 等（1983）和 Hart 等（1983）将其归结为较少脱气的地幔源，其中的放射成因^{129}Xe 和^{40}Ar 被大量的原始稀有气体含量掩盖掉。另一种解释是，Ozima 等（1985）提出大气氙再循环进入到深部地幔。然而，Staudacher 和 Allegre（1988）认为，与消减有关的火山作用在它们能达到深部地幔前从消减沉积物中提取大气气体。挥发性元素硼的证据看起来支持这种论点。最后，Patterson 等（1990）和 Craig（1994）认为，Loihi 玻璃的氙同位素比值（与氩一起）是由于大气污染，由海水直接进入到地幔岩浆中。在这种情况下，下地幔的氙同位素特征（与氩相同）有点不确定。然而，Farley 和 Poreda（1993）在说明了氖同位素作为大气污染监示体的应用后，提出类似于 Loihi/大气值的“校正了”氙同位素成分的地幔柱端员。

地幔库氙同位素演化另外证据已从“膜”金刚石的分析中得到（Ozima 等，1991）。这些金刚石表层含相当大量的稀有气体，因此适合于同位素分析。Ozima 和 Zashu 发现氙同位与 MORB 相关线一致（图 16-21），表明了产生 MORB 和金刚石的地幔源具有相同的演化过程。根据氩和氖同位素证据，MORB 排列最好归结为具放射成因氙的岩浆的大气污染。类似地，Ozima 和 Zashu 将金刚石的排列归结为放射成因氙源与大气污染（以内部为代表）之间的混合作用。

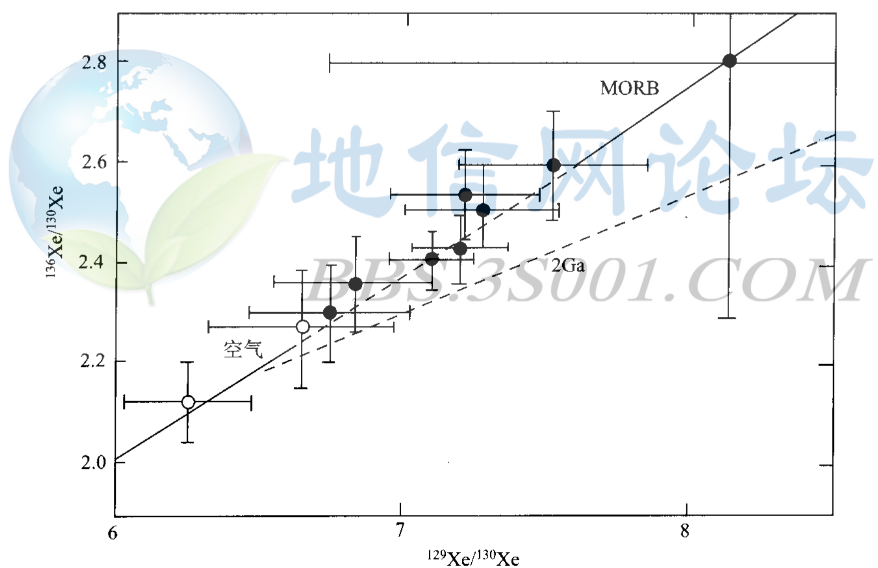


图 16-21　金刚石膜的^{136}Xe/^{130}Xe 对^{129}Xe/^{130}Xe 图解

（据 Ozima 和 Zashu，1991）

与 MORB 相关线对比；○ 核；● 膜

金刚石中的重氙同位素特征可用来证明钚产生还是铀产生的，像上面对井气所说明的那样。Ozima 和 Zashu 证明，由^{238}U 产生得到对金刚石表层氙数据的最佳拟合，并且它对表层的形成时间加以严格的限制。铀产生的氙（不像碘和钚产生的）在地球历史中增长。因此，如果金刚石中的稀有气体在过去几个 Ga 时间内与硅酸盐上地幔相隔离，它们应演化出比年轻的 MORB 样品少的^{136}Xe（图 16-21 中的虚线）。MORB、金刚石表层及井气都位于相同的排列线上的事实表明，所有这些样品在地质时间上都形成于相当近。这就产生

了一个问题，因为其他研究已经指出金刚石的古老形成年龄。然而，有可能在金伯利岩的岩浆作用之前或期间短期内在老的金刚石核上生长出较年轻的表层（大约 100 Ma 前）。

第四节　氖

在所有稀有气体中最后讨论氖是合适的，因为上面讨论的问题涉及到地球的原始稀有气体成分达到了它们的在氖数据解释中的最精确形式。氖的三个同位素中，^{21}Ne、^{22}Ne 为核成因并且它的变化已了解清楚了。相反，^{20}Ne 还不知道是核成因的，地球中它的变化原因一直在热烈地争论着。然而，对此问题的答案可能解决来自地幔柱的氩和氙同位素特征解释中，但仍存在模糊性。

产生氖同位素的主要核反应是^{24}Mg 和^{25}Mg 的（n，α）反应，它们分别产生^{21}Ne 和^{22}Ne。次要的反应是^{18}O 和^{19}F 的（α，n）反应，它们分别产生^{21}Ne 和^{22}Na，后者经过 β 衰变产生^{22}Ne。由于母体低的丰度，^{17}O 的（α，n）反应产生^{20}Ne 是不重要的。所有的 α 粒子来自铀系衰变链，而中子大部分是由来自 α 粒子的次级反应产生的。这些反应首先由 Wetherill（1954）作了研究，并在随后的研究中已得到改进（Kennedy 等，1990）。这些反应的净结果是得到像花岗岩这类的富铀岩石中最清楚见到的向较低$^{20}Ne/^{22}Ne$ 与较高的$^{21}Ne/^{22}Ne$ 比值的趋势。图 16-22 表明了来自加拿大亚伯达气井的同位素数据，作图于常用的三同位素图上。数据形成归结于大气与核成因氖之间混合的线性排列。这与这些气体的氦同位数据是一致的，它们表明了无地幔来源组分的强放射成因的特征。

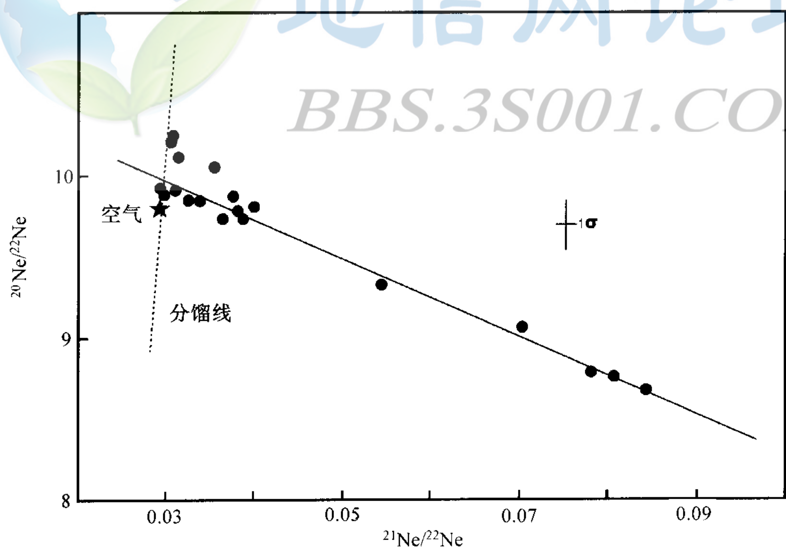


图 16-22　氖三同位素相关图

（据 Kennedy 等，1990）

表示了在大气与核合成的氖之间的混合线上的加拿大亚伯达盆地的井气

出露的地球岩石的同位素分析已表明^{21}Ne 是宇宙成因产生的（Marty 等，1987）。该同位素由 Mg、Na、Si、Al 的散裂反应产生，在三同位素图上产生近水平的排列。通过分

析所有三个同位素，宇宙成因组分可从捕获的（岩浆）氖与核成因氖中分辨出来。Graf 等（1991）将宇宙成因氖法应用到先前已由^{26}Al和^{10}Be测定过年龄的南极岩石中的石英单矿物。他们证明了^{21}Ne与其他这些宇宙成因同位素的一致行为，说明了氖在测定表面岩石的宇宙射线暴露年龄中将是一种有用的工具。

地幔中非大气氖的第一个证据是由 Craig 和 Lupton（1976）对 MORB 和火山气体样品提供的。相对于^{22}Ne的含量，这些样品富集^{20}Ne及核成因^{21}Ne。随后，也发现 Harding 县井气较好地除去了大气的成分（Phinney 等，1978）。这些富^{20}Ne的组分是因为地球中外来的原始稀有气体组分，可能代表着太阳氖。

相反，Kyser 和 Rison（1982）推测，所分析样品中^{20}Ne的富集可能是因为氖从类似于大气成分的原始地幔成分中氖的质量分馏所致。他们将幔源氖分析数据与日本地热气体的氖数据（Nagao 等，1979）作了对比。这些气体表现出由轻氖通过土壤优先扩散到取样点所解释的质量分馏趋势（图 16-23）。然而，此过程也引起全部的氩、氪和氙质量序列的显著质量分馏，相对于大气，在幔源样品中见不到这种现象。因此，结论是幔源样品的氖分析不能归结为扩散引发的分馏作用。

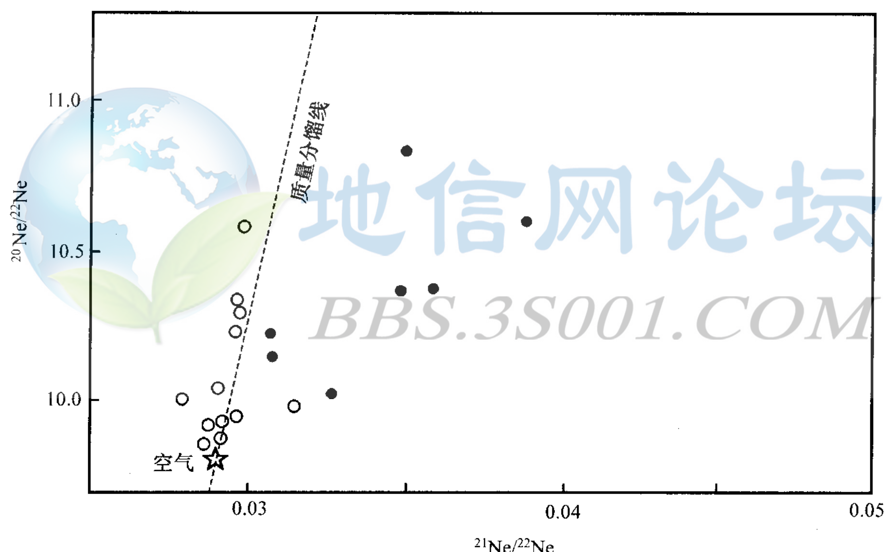


图 16-23　氖三同位素图上地幔样品（●）与质量分馏的地热气（○）的对比

（据 Kyser 和 Rison，1982）

Honda 等（1987）及 Ozima 和 Zashu（1988，1991）也发现了金刚石中增高的^{20}Ne丰度（图 16-24）。这些分析否定了 Kyser 和 Rison 的^{20}Ne富集模式，因为金刚石代表了地幔的就地固体样品。因此，Ozima 和 Zashu 将 Kyser 和 Rison 的质量分馏辩论倒了过来，提出金刚石代表了地球中的太阳氖库，而现今的大气由质量分馏亏损^{20}Ne。他们认为，早期地球由辐射作用的轰击引起原始太阳型大气的大规模放出，留下的残留富集重氖。然而，这种论点遭到了 Kyser 和 Rison 模式的同样的反对。所提出程度的地幔与大气间氖分馏应伴随着氩和氪的非放射成因同位素的分馏。事实上，富气 MORB 玻璃与大气具有相同的$^{38}Ar/^{36}Ar$和氪同位素比值（Sarda 等，1985；Staudacher 等，1989）。因此，大气相对于地

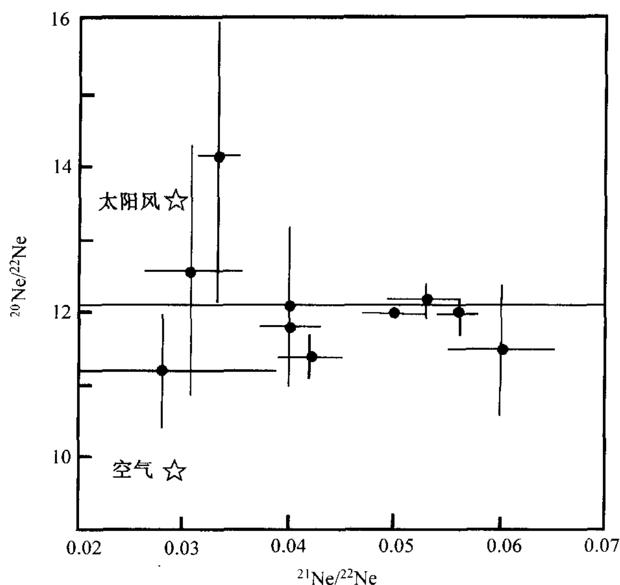


图 16-24　与其他太阳系组分相比的金刚石的氖同位素数据

（据 Dickin，1995）

太阳风成分由月壤分析确定

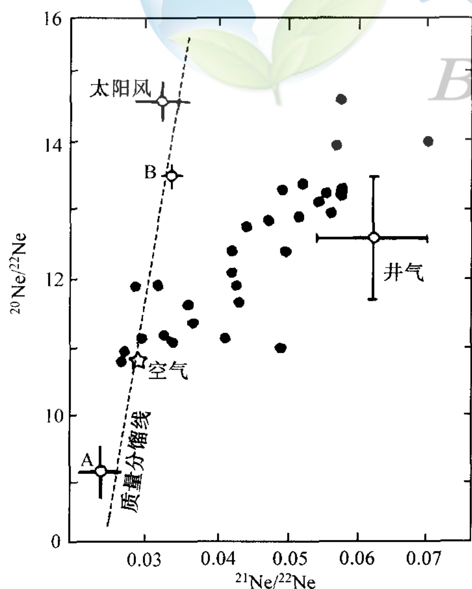


图 16-25　在氖三同位素图上 MORB（实心圆）的氖数据

（据 Dickin，1995）

A、B—来自陨石的行星氖成分

幔的总氖同位素分馏是不可能的。

对地球氖系统学的另外一些认识是从水下玄武质玻璃的分析得到的。Sarda 等（1988）说明了通过大气点的 MORB 相关线的存在，它已被随后的数据证实（Marty，1989；Hiyagon 等，1992）。这种排列（图 16-25）可由太阳型、大气型和核成因氖三组分的混合作用加以解释。Sarda 等（1988）也测定了位于大气成分误差内几个 Loihi 玻璃的氖同位素成分。他们相信，这些特征代表了真正的原始地幔特征，与该库主要为大气氖相一致。

在此模式中，原始地球应具有行星氖特征，可以通过对富气陨石的气体成分平均得到，其中最常见的为氖 A、B 和 C（Black 等，1969；Black，1972）。太阳型氖可认为是上地幔中明显不同的原始氖库的痕迹（Sarda 等，1988）。

然而，随后 Loihi 和随后 Kilauea 水下玻璃的分析揭示了氖同位素的更宽范围，从大气成分延伸到 ^{20}Ne 富集成分（Honda 等，1991；

Hiyagon 等，1992）。这种排列的富集端接近太阳风成分，但该排列具有处于纯质量分馏线与 MORB 相关线之间的中等斜率（图 16-26）。来自 Reunion 和萨摩亚群岛两个不同地点的超镁铁质包体也构成斜率位于夏威夷与 MORB 之间的同位素排列（Staudacher 等，1990；Poreda 等，1992）。

为了解释他们的数据，Honda 等（1991，1993）和 Hiyagon 等（1992）将地球内部所有的氖归结为太阳型与核成因氖之间的混合作用。倾斜的排列然而被归结为这种太阳地幔氖的不同程度的大气污染，并且最初由 Sarda 等（1988）分析的 Loihi 氖样品是因为几乎完全的大气污染。

三同位素图上的数据排列，为了将氖与其他稀有气体数据相比较可由 $\delta^{20}Ne/\delta^{21}Ne$ 来加以表示。这由迫使回归线通过大气成分加以实现，因此，梯度等于 $\delta^{20}Ne/\delta^{21}Ne$。Poreda 和 Farley（1992）以直方图的形式给出了这些结果（图 16-27），根据 $^3He/^4He$ 比值（表示为 R/R_a）分类。这些结果表明，在氖与氦同位素间的相关性，它可由核成因-放射成因氖-氦组分加入不同脱气程度的原始组分中加以解释。因此，由 Honda 等（1991）测出的近垂直排列的夏威夷氖同位素分析值证明，该地幔确实代表了相当未脱气的源。因此，氖同位素数据继续支持地幔稀有气体的“两库”模式。

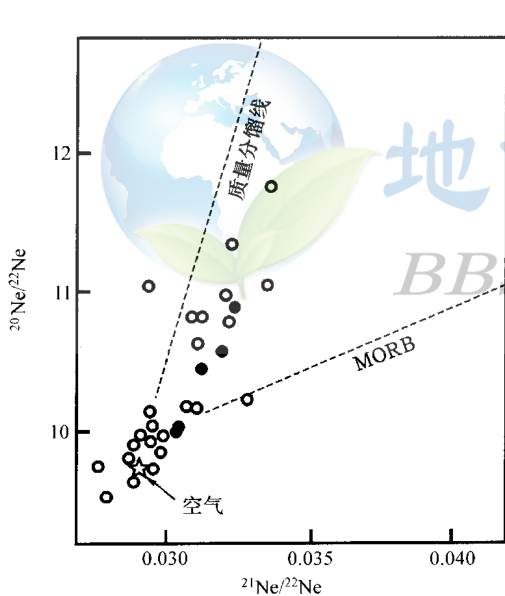


图 16-26　氖三同位素图上夏威夷的氖数据

（据 Dickin，1995）

○Loihi；● Kilauea

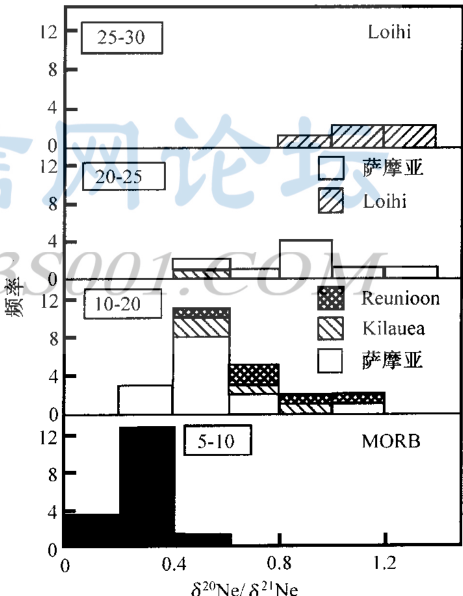


图 16-27　$\delta^{20}Ne/\delta^{21}Ne$ 直方图

（据 Poreda 和 Farley，1992）

水下玻璃与超镁铁质包体作为氦 R/R_a 的函数

Farley 和 Poreda（1993）提出了氖的“大气污染”模式，表明 $^{20}Ne/^{22}Ne$ 比值可用来监测和校正像氩这类的其他稀有气体中的大气污染。然而，因为端员具有不同的稀有气体丰度比（如 Ne/Ar），混合将产生双曲线而不是直线排列，导致在未污染端员计算中稍更大的误差。

为了限制混合线的曲率，Farley 和 Poreda 检查了 MORB 玻璃中的 Ne－Ar 同位素系

统学。MORB 库中的$^{40}Ar/^{36}Ar$ 的最佳估计维持在来自中大西洋脊“popping rock”中所发现的近 30000 的最大值（Staudacher 等，1989）。这些岩浆非常高的挥发分含量可能使得它们相当地抗大气污染。另一方面，多数 MORB 分析值位于地幔对大气组分的 0.06～0.6 的$^{22}Ne/^{36}Ar$ 比值（r）的混合线之间。

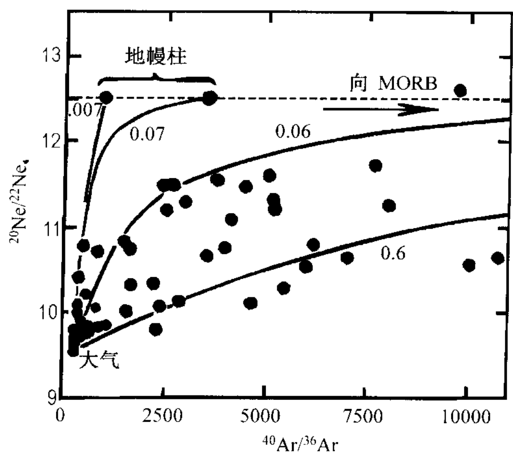


图 16-28　来自洋岛的水下玻璃的氖对氩同位素图解

（据 Farley 和 Poreda，1993，有修改）

说明了 MORB 和地幔柱岩浆稀有气体库的大气污染产生的可能混合线

由于在与大气稀有气体混合前地幔柱被上地幔物质污染，许多 OIB 分析值落在类似的范围内（图 16-28）。根据 OIB 和 MORB 中稍不同的 Ne/Ar 比值，Farley 和 Poreda 估计在地幔柱与大气稀有气体间的简单两组分混合应位于相对$^{22}Ne/^{36}Ar$ 比值为 0.07 与 0.7 的混合线之间。如果对具最低氩同位素比值的 OIB 样品拟合这些曲线，那么我们便可计算原始地球氩“修正的”$^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值。与 Allegre 等（1983）提出的 400 相比，此值处于 1000～3500 之间（Farley 和 Poreda 倾向于后者）。较高的值然而将意味着这种“原始”氩库的大量脱气（和所造成的放射性成因的增长）。

大气污染模式成功地解释了水下玻璃的氖同位素排列，但它把我们带回到解释大气氖特征的起源问题。许多研究者继续支持在太阳组分的早期地球大气烧失过程中的氖分馏（Ozima 等，1988；1991）。然而，由 Marty（1989）提出的另一种解释是大气是由具行星氖的富气陨石的后期增生形成的（如图 16-25 中的氖 A）。随着具太阳氖预算的地幔形成之后，这些可能已增生到地球表面。此模式与氖是在不同的太阳系天体间表现出非放射成

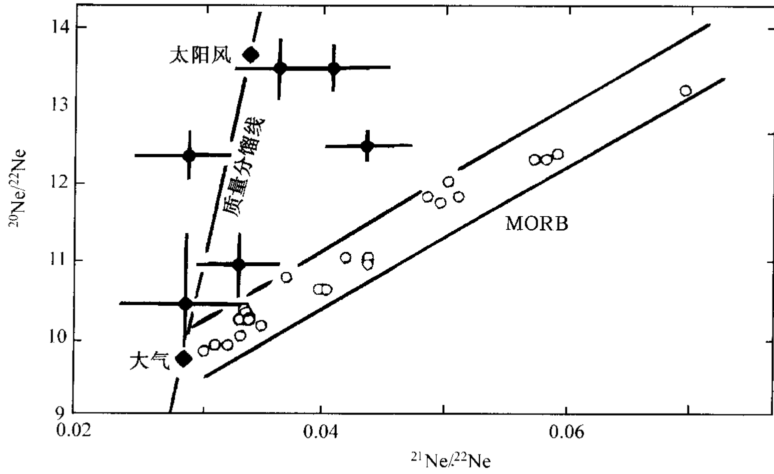


图 16-29　氖三同位素图解

（据 Allegre 等，1993）

说明了相对于 MORB 排列与质量分馏线的宇宙尘粒子（●）的组成

因同位素比值总体差异的惟一稀有气体。

Allegre 等（1993）试图通过引入新的机制来解释地球地幔中太阳型的高 $^{20}Ne/^{22}Ne$ 比值而恢复地幔氖的行星模式。他们将这些特征归结为堆积于深海沉积物中的宇宙尘粒子的消减作用。这些宇宙尘粒子在它们暴露于空间过程中植入了来自太阳风的氖。在大气与深海沉积物中，该物质的分析揭示其 $^{20}Ne/^{22}Ne$ 比值包括大气与太阳成分之间的范围（Nier 等，1990）。Matsuda 等（1990）提出，这些粒子能越过“稀有气体消减障”并对深部地幔提供宇宙氖。这可解释水下玻璃的高 $^{20}Ne/^{22}Ne$ 比值而不需要引入地球中太阳型原始氖（图 16-29）。然而，Hiyagon（1994）的实验研究表明，在 500℃ 3a 内氖将完全从宇宙尘中被抽提出来，它不足以维持此模式。因此，地球的太阳型氖模式现一般被接受。



第十七章　大洋火山岩同位素地球化学

地质学中最重要的一些问题是关于控制地幔的一些过程。现已清楚，地幔对流地是板块构造的驱动力（Turcotte 和 Oxburgh，1967），但是其控制细节仍不清楚（如 Olson 等，1990）。地幔对流胞的深度、消减的岩石圈的灭亡及上涌地幔柱的源都是未解决的问题。地球化学取样通过揭示地幔分异成不同源的过程及这些源由对流扰动再混合的范围来回答这些问题。

地幔的不可接近性为地球化学取样提出了严重的问题。然而地幔来源的基性岩浆提供了地幔化学结构的最初始证据。同位素示踪体对这些研究是特别有力的工具，因为不像元素浓度，同位素比值不会受到晶体结晶的明显影响。然而，同位素比值在大陆岩石圈中易受污染。因此，通过基性岩浆研究地幔化学的最简单的途径是分析海洋火山岩，预期它们在薄的海洋岩石圈中遭受最少的污染。

洋岛玄武岩（OIB）的分析最初用于证明地幔不均一性的存在（Faure 和 Hurley，1963；Gast 等，1964）。随后，发现了洋中脊玄武岩（MORB）与洋岛玄武岩（OIB）之间的同位素变化（Tatsumoto，1966）。大洋玄武岩的同位素分析被用于探测地幔结构和模拟全部时间的演化。在此采用的方法将检查由单个同位素系统（主要是 Sr 与 Pb）对地幔结构的限制，而后从多同位素系统（Sr-Nd）、（U-Th-Pb）、（Sr-Nd-Pb）对地幔演化的限制。

第一节　地幔结构的同位素示踪

一、污染与蚀变

在大洋玄武岩用于演绎地幔成分前，我们必须检查并定量化发生于洋底或洋岛上在岩浆搬运和喷发过程中可能出现的蚀变与污染的量。在 Gast 等（1964）对阿森松和戈夫岛的早期工作中，他们考虑了由地壳微板块对所分析的熔岩污染的可能性。他们通过分析岩浆分异不同程度的大范围熔岩来测试这种可能性（图 17-1）。所有样品中缺少相关性但演化程度最高的岩石被认为排除了地壳污染。高度演化岩石中的高 Sr 同位素比值被归结为喷发后的放射性增长，因为这些岩石具有高的 Rb/Sr 值。这些熔岩不存在年龄上的相关性，因为它们的年龄是未知的。类似的问题在更近对阿森松熔岩的研究中也遇到了（Harris 等，1983）。然而，大多数大洋玄武岩并不要求年龄校正，因为它们具非常低的 Rb/Sr 值。

一些研究者，其中最著名的是 O’Hara，认为 MORB 和 OIB 中的同位素变化可由它们通过大洋地壳的上升长过程影响岩浆的分馏或污染过程加以解释。此方面在他早期论文中，O’Hara（1973，1975）认为 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 变化可由岩浆分异过程中同位素的物理分馏产生。这是一个错误的概念，因为 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值总是分馏校正到 $^{88}Sr/^{86}Sr$ 等于 8.37521 以便

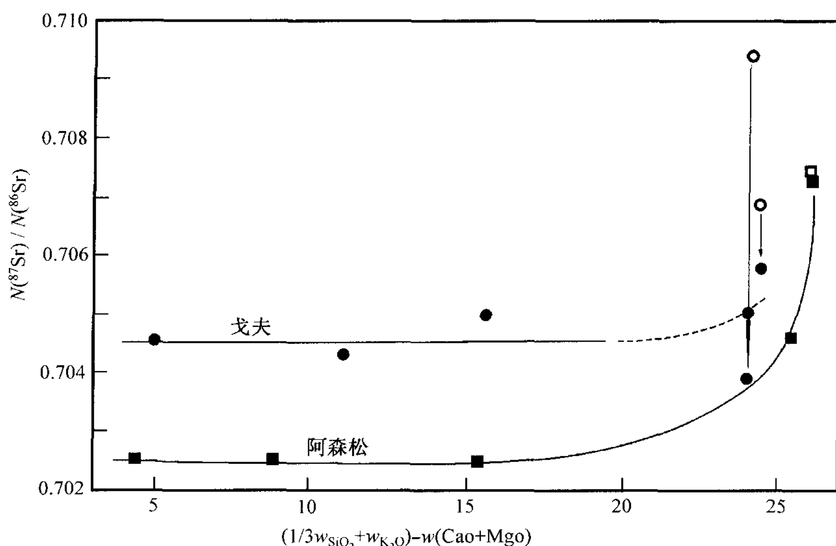


图 17-1 戈夫岛和阿森松岛熔岩中的 Sr 同位素比值对岩浆分异指数图解

（据 Gast 等，1964）

高度演化熔岩（空心符号）中的放射成因 Sr 是因喷发后的放射性增长所致，

箭头表示估计年龄的校正

消除天然和分析的质量依赖分馏。随后，O' Hara 和 Mathews（1981）认为大离子亲石元素（LIL）（包括 Sr）在周期性的流出、周期性的再充填、长寿命的岩浆房中可由蚀变大洋地壳的污染被扰动。此模式现已由钍同位素证据排除了，它严格限制了洋底玄武岩产生和喷发间的时间，并因此在此熔岩中开放系统岩浆房模式具消除源区同位素特征的能力。

在洋底玄武岩或洋岛玄武岩的地表风化情况下，分析样品的固相线下的蚀变来自与海水的热液相互作用。Dasch 等（1973）发现在发掘的各时代大洋玄武岩中在$^{87}Sr/^{86}Sr$与水含量间存在正的相关关系（图 17-2）。H_2O 含量超过 1％的样品几乎全部遭受过来自海水的 Sr 污染，但水含量小于 1％的那些样品一般没有蚀变。

固相下的蚀变通过分析 100％新鲜的 MORB 玻璃在大洋样品中能可靠地避免（Cohen 等，1980）。结晶岩石必须分析的地方，通过分析从洋中脊中等谷地挖掘的新鲜物质来避免蚀变，在那里出露非常年轻的、未变质的玄武岩。另一种途径是，分析前结晶样品的淋洗可去除污染蚀变矿物，也得到与玻璃一致的分析结果（Dupre 和 Allegre，1980）。未蚀变的洋岛玄武岩仅通过取新鲜的熔岩容易获得。

二、不平衡熔融

过去各研究者（如 Harris 等，1972；O' Nions 和 Pankhurst，1973；Flower 等，1975）一直认为，如果地幔温度不是足够高以确保 Sr 同位素比值在不同地幔矿物间的扩散均一化，那么具较高 Rb/Sr 比值的颗粒在地质时间内可发展成具更多放射成因的$^{87}Sr/^{86}Sr$成分。这种矿物的一个实例是镁云母 －金云母。此类相的“不平衡”熔融可将熔体的同位素成分偏向较高的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 成分。低程度的部分熔融熔体相对于高程度部分熔融熔体由于像金云母这类的高 Rb/Sr 相趋于首先进入熔体中将富集 Rb/Sr。

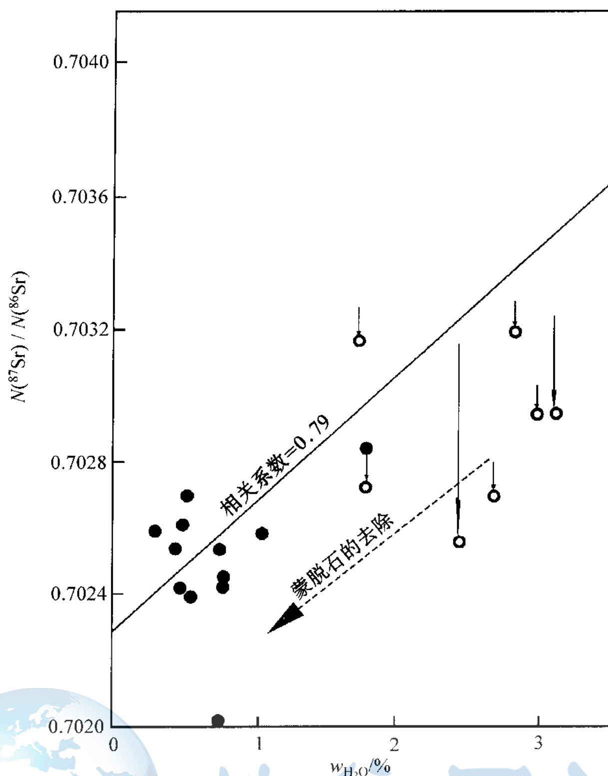


图 17-2　洋底玄武岩中 Sr 同位素比值对水含量图解
（据 Dasch 等，1973）
↓ 分析前的淋洗效应，---→ 蚀变样品中去除蒙脱石的效应

Harris 等（1972）根据基性岩浆中被带到表面的地幔包体中同位素不平衡的证据，认为在玄武岩成因中有利于不平衡熔融。在超基性的地幔包体中同位素不平衡是非常普遍的，但这种情况代表固体岩石圈的样品。究竟这些观察是否能外推到对流软流圈中的玄武岩浆成因的更高温环境还存在疑问。

Hofmann 和 Hart（1978）为了决定不同温度下同位素不平衡能被消除的速率检查了地幔硅酸盐中锶扩散的数据。在图 17-3 中，扩散系数（D）值被用来计算 1 cm 直径的球形体与类似缓慢运动的熔体的这类无限源间某种物质的有效平衡时间。这些时间是假定扩散在特征的 0.25 cm 的搬运距离，使用方程 $X=(Dt)^{1/2}$计算得出。

使用所测的较低扩散系数，将要求几百万年来消除固态岩石圈地幔在 600℃ 大颗粒金云母与单斜辉石间 Sr 同位素的不均一性。即使固态地幔在 1000℃，如果金云母与单斜辉石颗粒间被橄榄石或斜方辉石分隔，平衡也得花几百万年，橄榄石与辉石有效不含锶但增加了金云母与单斜辉石间的扩散距离。然而，只要熔体存在，每个晶体的表面在几年期间与附近（大约 2 cm 的距离）颗粒处于扩散接触。因此，金云母与单斜辉石间的同位素不平衡在温度高于玄武岩的固相线（1000～1200℃）在几千年内能被消除。然而，长距离的扩散，即使在部分熔融的地幔中，也仍然是缓慢的。

Hofmann 和 Hart（1978）得出的结论是证据有利于在部分熔融的地幔中“局部平衡”、

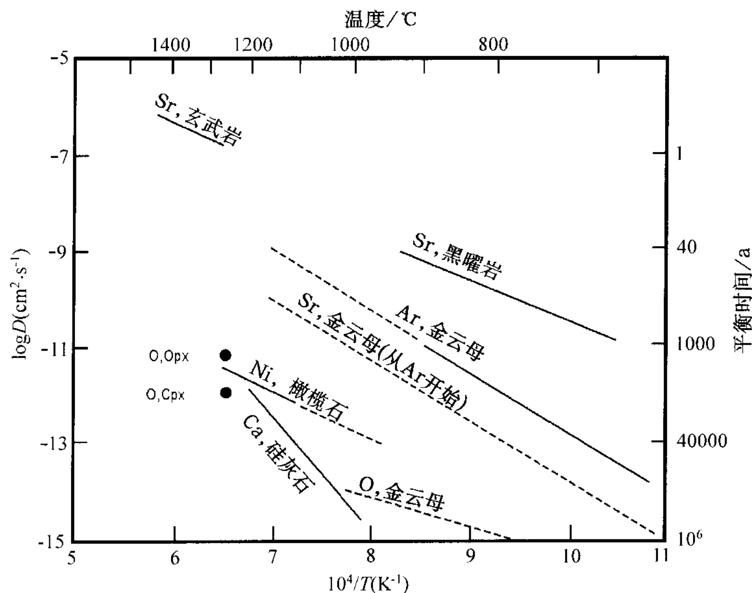


图 17-3　扩散系数对温度倒数图解

（据 Hofmann 和 Hart，1978）

表示不同物质中 Sr、Ar、Ni、Ca 与 O 的扩散实验结果；有效平衡时间依据 1 cm 大小的颗粒确定

在完全结晶的地幔中是局部不平衡、在大的对流单元中仅对流缓慢的任何地幔中是区域不平衡。

三、地幔柱

随着板块模式的接受，认识到基性火山岩的构造环境在决定所起源的地幔源性质和最终的岩浆化学上起关键的作用。

Morgan（1971）提出 MORB 和 OIB 的不同化学特征：如果前者直接来自软流圈上地幔，而后者由下地幔的上涌柱产生就可得到解释。支持此模式的证据是由冰岛玄武岩的元素分析提供（Schilling，1973）。这些数据表明在冰岛南部的 Reykjanes 脊地幔柱（OIB 源）与亏损上地幔（MORB 源）间的混合区。Reykjanes 脊的 Sr 同位素数据（Hart 等，1973）表现得稍更模糊，因为它们显示在数据上似阶梯状的性质（图 17-4）。Hart 等将这些数据解释为混合现象，但一些研究者（如 Flower 等，1975）将这种阶梯解释为具不同金云母含量的地幔不平衡熔融。

White 等（1976，1979）通过分析来自 29°N 与 63°N 之间的中大西洋脊的轴向谷中所挖掘的样品群并取了穿亚速尔群岛台地扩充了 Sr 同位素数据。同位素数据对纬度降低的大西洋中脊作图 17-4，在图 17-5 中经度跨过亚速尔群岛高原。沿大西洋脊 MORB 样品的锶同位素比值存在大的变化，但 MORB 与 OIB 相互并排出现的地方（亚速尔高原）它们具非常类似的同位素比值（圣米盖尔例外）。因为拉斑玄武岩（MORB）和碱性（OIB）岩浆是由于地幔熔融程度的不同造成的，穿过亚速尔高地它们成分的重叠是排除矿物尺度上同位素不均一性取样的证据。

Reykjanes 脊的地幔柱-软流圈混合模式得到了 Pb 同位素分析的有力证实（Sun 等，

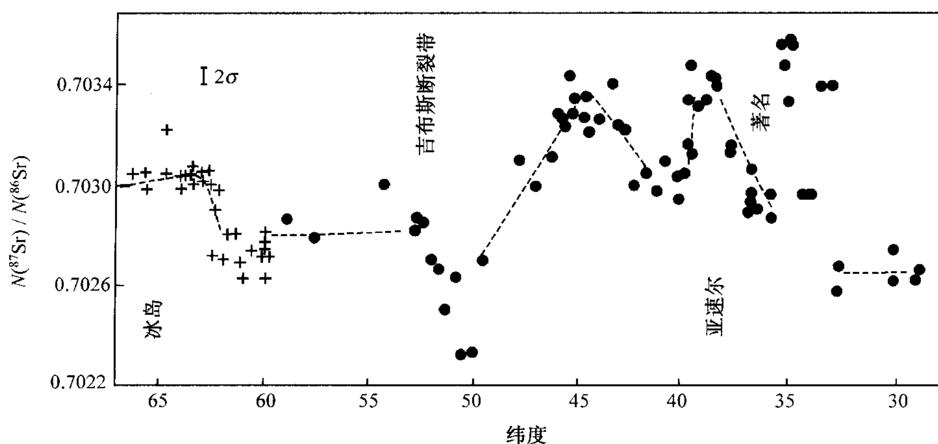


图 17-4 大西洋中脊玄武岩的 Sr 同位素比值对纬度图解

（据 White 等，1976）

十字符呈为冰岛 - Reykjanes 脊；由于低的 Rb/Sr 比值和所分析物的年轻年龄，Sr 同位素比值不必作年龄校正

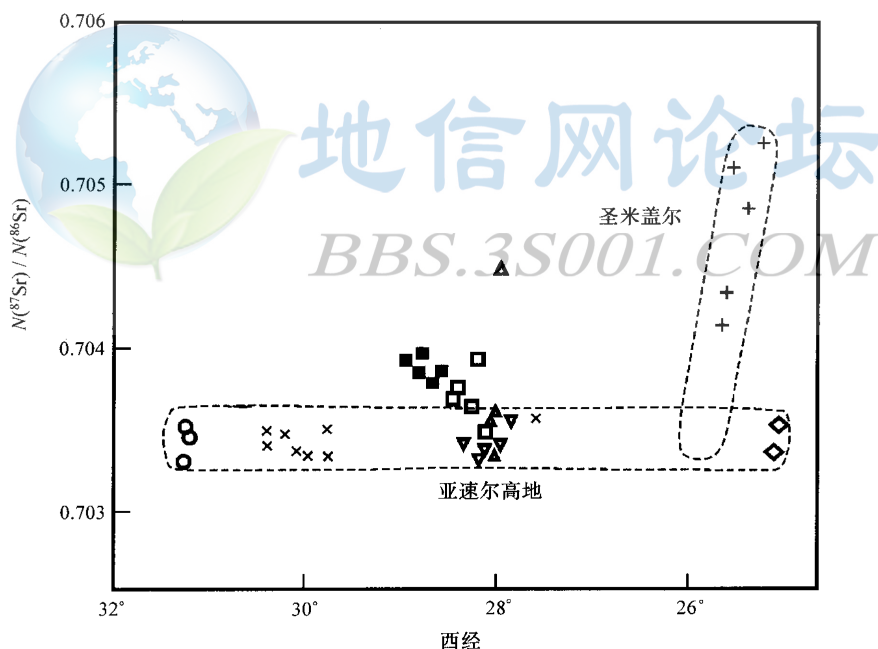


图 17-5 亚速尔群岛高原玄武岩样品的 Sr 同位素比值对经度图解

（据 White 等，1979）

叉号为挖掘的玄武岩，其他符号代表单个的岛

1975)，它表现出向低纬度脊成分变化的平化（图 17-6a）。相比之下，冰岛北部来自 Kolbeinsey 脊的玄武岩的 Pb 同位素分析并没有揭示出该段洋脊被地幔柱物质的任何污染（Mertz 等，1991）。冰岛南、北混合型式上的这些差别归结为软流圈地幔区域上向南流动

的地幔柱的非对称扭曲（图 17-6b）。不同洋中脊段的非均一 Pb 同位素污染在南大西洋也已观察到，由离轴的圣赫勒拿地幔柱引起的（Hanan 等，1986）。

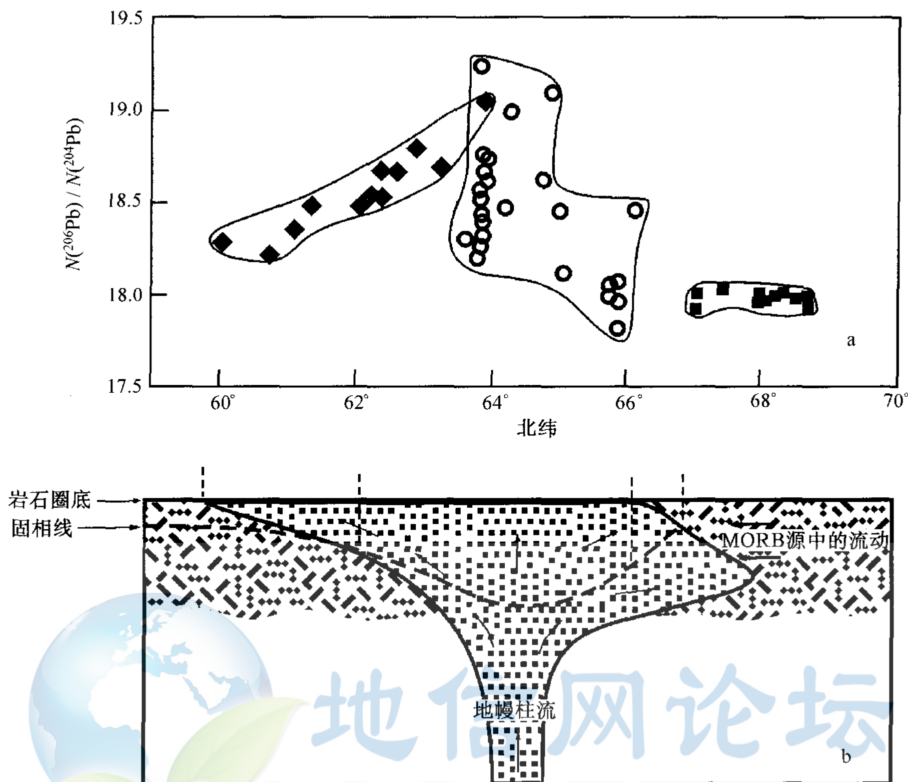


图 17-6 冰岛地幔柱同位素数据的解释

（据 Mertz 等，1991）

a—冰岛（○）、Reykjanes 脊（◆）、Kolbeinsey 脊（■）的 Pb 同位素数据；b—上地幔的模式截面

四、李子布丁地幔

许多研究者疑问究竟是否在少有的大地幔柱与矿物的不平衡间还存在中等尺度的地幔不均一性。即使在 Schilling 和 Noe Nygaard（1974）他们的 Faeroes “地幔柱” 早期元素研究中，他们就认识到这种结构并不需要连续的柱，但能具珠状排列的形式。后来的研究者（如 Allegre 等，1980）进一步发展了这种思想，珠状排列并不需要简单地从（假设的）下地幔通过软流圈形成流，但可以是对流软流圈本身的一部分。Allegre 鉴别出三种软流圈珠状不均一性的可选模式（图 17-7）。

在分析海洋盆地玄武质玻璃中，Cohen 和 O’Nions（1982）展示了在大西洋 MORB 看到的（可对比的）非常大范围的 Pb 同位素变化并不等同于东太平洋 Rise。并不是这些差别是太平洋下地幔不均一性的较小程度引起的，Cohen 和 O’Nions 认为在大西洋和太平洋大约相等程度的不均一性在与它的快速扩张脊相伴的大的岩浆房中被均一化了。

Batiza（1984）通过对不同洋中脊总的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 范围（Δ）对它们的扩张速率作图证实了扩张速率对同位素不均一性的逆效应（图 17-8）。他将快速扩张脊上的成分上的小范

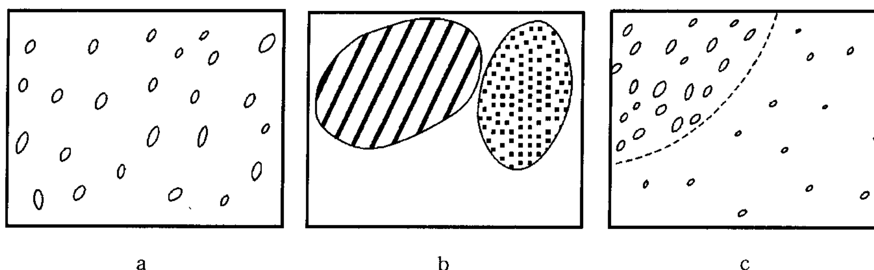


图 17-7 地幔不均一性的假定尺度

（据 Allegre 等，1980）

a—小范围；b—大范围；c—大小两个尺度

围归结为小范围无处不在的不均一地幔熔融过程中的均一化。某些慢扩张脊的低同位素变化或者是因为它们短的长度或者是取样有限。Batiza 采用烹饪上的“李子布丁”地幔术语来描述珠状软流圈。Allegre 等（1984）也发现了洋脊扩张速率与同位素变化间的反相关关系，但认为这种均一化必定初步由（固态）地幔对流而不是岩浆混合。

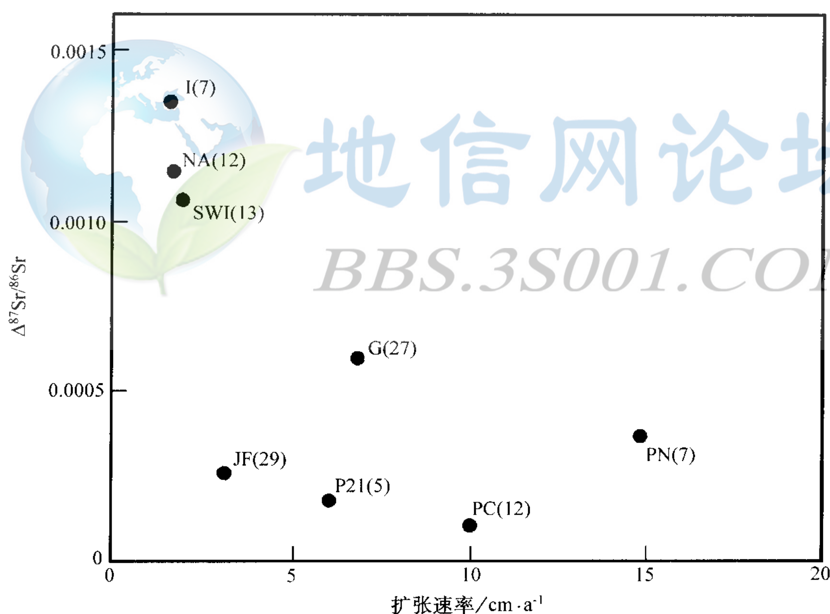


图 17-8 洋中脊玄武岩玻璃（MORB）或一给定洋脊淋取的全岩 Sr 同位素比值总范围（Δ）对该脊扩张速率图解

（据 Batiza，1984）

I—印度洋脊；NA—北大西洋；SWI—印度洋西南脊；G—Galapagos 脊；JF—Juan de Fuca 脊；P21—东太平洋 Rise（EPR）北纬 21 度处；PC—EPR Cocos；PN—EPR Nasca

Zindler 等（1984）通过展示靠近东太平洋 Rise 的海山显示比相邻洋脊要大得多的变化为李子布丁模式提供了支持。这表明在太平洋地幔中不均一性是广泛的，但是由洋脊下

强烈的底辟作用消除了。这些观察导致 Zindler 等将地幔柱分为两类。“热柱”导致由下部热源推动的地幔底辟带中低熔融珠（或李子）的优先熔化（图 17-9）。在这种情形下，只有热量（Q）是由下面的下地幔或核提供。冰岛被认为是一个可能的实例。相反，“化学柱”被认为是，由于物质从下地幔的净搬运，具不同于软流圈的外来成分，夏威夷被认为这种类型的初步实例。

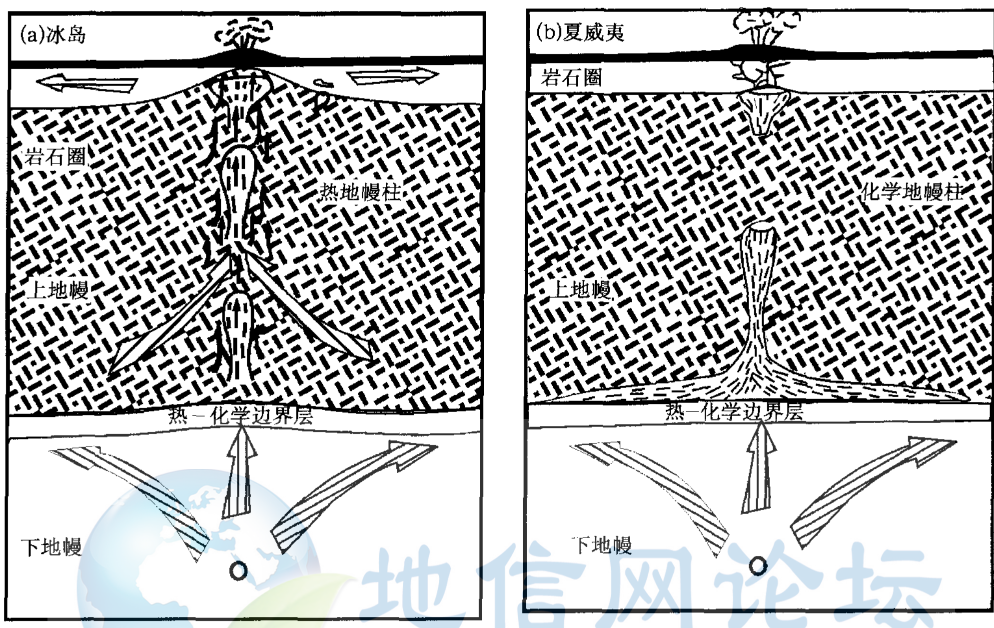


图 17-9　热地幔柱（a）与化学地幔柱（b）示意图
（据 Zindler 等，1984）
边界层可能位于 700 km 处的不连续面或核-幔边界

Sun（1985）创造了“柱状布丁”地幔（sic）术语来表示地幔柱与李子布丁模式不应被认为是相互排斥而是一种连续现象的思想。李子或柱起源的问题并不能由单个同位素系统的应用来有效加以回答，将根据多同位素系统中的协变来加以讨论。

五、硬蛋糕地幔

对流软流圈的流体动力学模拟（如 Richter 和 Ribe，1979；McKenzie，1979）表明地幔中的不同结构（如串珠、李子等）在对流软流圈中不能长期保持不变形。它们趋向被拉长和剪切直到它们最终物理上与亏损源均一化。Polve 和 Allegre（1980）认为造山带中的二辉橄榄岩提供了此过程的证据（图 17-10），它们包括（亏损的）二辉橄榄岩和（富集的）辉石岩间交替的带。他们认为这种分带可能是通过对流搅动和海洋地壳与下伏残留二辉橄榄岩两部分三明治的拉伸产生的，并且由消减作用返回到地幔中。Allegre 和 Turcotte（1986）创造了“硬蛋糕”地幔这一术语来描述这一概念，并认为它是上地幔中许多此类结构的代表。

Prinzhofer 等（1989）认为在硬蛋糕地幔中辉石岩与橄榄岩的部分熔融熔体间的随机混合能产生大范围的不相容元素的浓度和中等范围从小的东太平洋 Rise 范围（40 km×10 km）熔岩中见到放射成因同位素比值。然而，岩浆房中的混合不能解释在洋脊上大范围

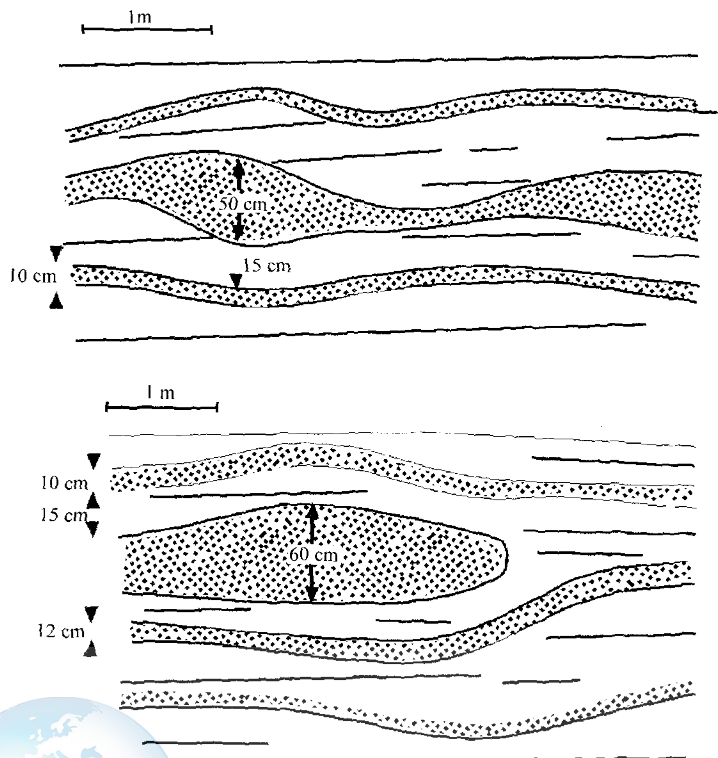


图 17-10　摩洛哥 Beni Bousera 高温橄榄岩中辉石岩（阴影区）与二辉橄榄岩的“硬蛋糕”结构示意图

（据 Allegre 和 Turcotte，1986）

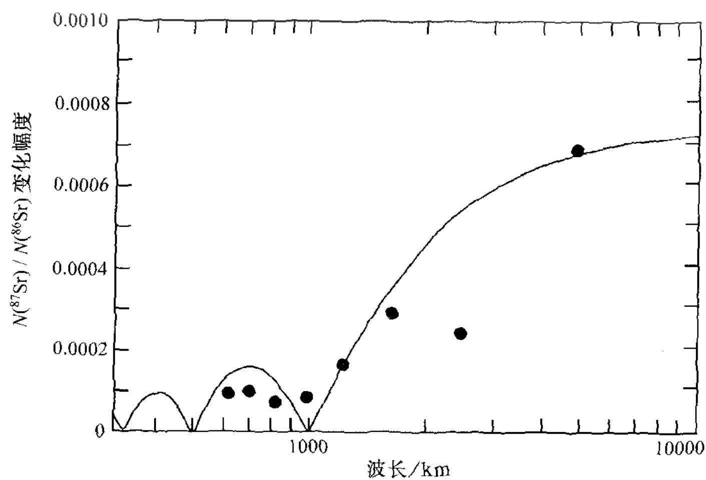


图 17-11　同位素不均一性混合的曲线拟合

（据 Kenyon，1990）

与南大西洋中脊上 Sr 同位素变化的幅度对波长的经验数据对比

同位素异常的长度依赖性（Kenyon，1990）。例如，南大西洋脊的同位素“结构”要求的对流均一化的距离高达 1000km（图 17-11）。对于一个岩浆房来说，这也太大了，因为它高于转换断层间洋脊段的长度。因此均一化必定是在更深由硬蛋糕地幔的固态对流均一化。

第二节 Nd-Sr 同位素图

在 20 世纪 70 年代中，地幔不均一性起源的研究通过对年轻火山岩 Nd 同位素分析的应用发生了革命（DePaolo 和 Wasserburg，1976b；Richard 等，1976）。DePaolo 和 Wasserburg 通过以 ε_{Nd}的形式作$^{143}Nd/^{144}Nd$ 对$^{87}Sr/^{86}Sr$ 图，发现在大洋和一些大陆火成岩中在它们之间存在负相关性（图 17-12）。据此，他们认为地幔中的岩浆源的形成包含 Sm-Nd 和 Rb-Sr 的成对分馏，而一些大陆样品中（位于主相关线右面）可能是地壳中放射成因 Sr 的污染。

根据“全球”所具的球粒陨石 Sm/Nd 比值，DePaolo 和 Wasserburg 使用了球粒陨石（0）ε_{Nd}线与地幔 Nd-Sr 相关线的交点计算了未分馏地幔（全球）0.7045 的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值（图 17-12）。通过使用从“玄武质无球粒最佳初始值”（BABI）的和图 17-12 中的现今值计算到的太阳星云 0.699 的初始$^{87}Sr/^{86}Sr$ 值，他们推演出未分馏地幔（现在指全球）的 Rb/Sr 比值为 0.029。

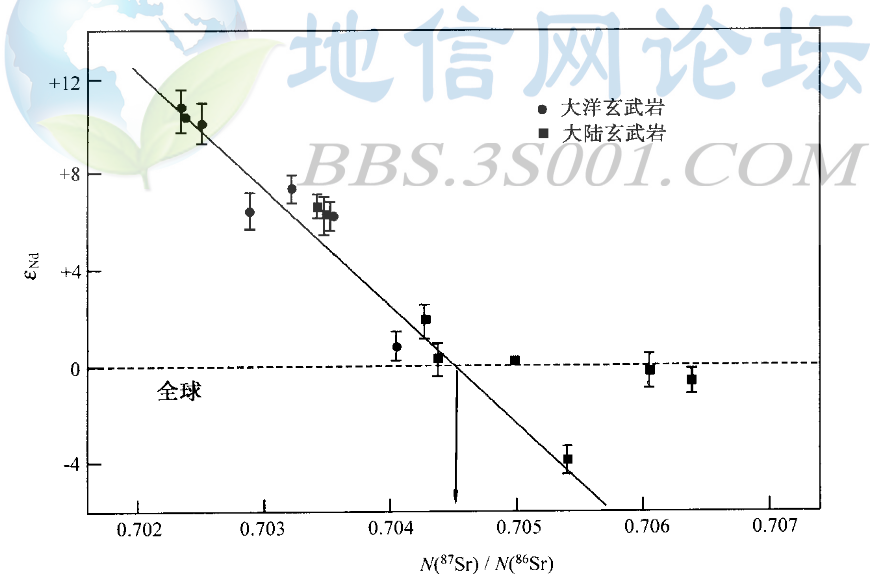


图 17-12 1976 以前分析的洋底、洋岛及大陆玄武岩的 ε_{Nd}对 Sr 同位素比值图解

（据 DePaolo 和 Wasserburg，1976）

箭头表示计算的全球 Sr 同位素比值

O’Nions 等（1977）通过分析更大量的洋岛玄武岩扩充了$^{143}Nd/^{144}Nd$ 对$^{87}Sr/^{86}Sr$ 相关线。这包括来自特里斯坦具比全球低的$^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值的两个样品，指示着幔源相对于全球稍富集轻稀土。O’Nions 等认为某些地幔源富集 Nd/Sm 和 Rb/Sr 而其他的亏损

（如 MORB）可由固相与液相硅酸盐间微量元素的分配加以解释。根据 Rb 和 Sm 的长半衰期，他们得出这种不均一性已存在很长时间的结论。

MORB 源相对于全球所观察到亏损性质对地幔的演化具非常重要的意义，并可由大陆地壳的抽提加以解释。Jacobsen 和 Wasserburg（1979a）、O’ Nions 等（1979）使用通常所称的“箱模式”来模拟此现象。

一、MORB 源的箱模式

在箱模式中，地球被分成可交换物质、增长、萎缩的化学库，并且其演化在地球的 4.5 Ga 历史中模拟。典型的库或“箱”是地壳、地幔和地核，尽管这些可进一步划分，如上地幔和下地幔。在图 17-13 中的一些不同箱模式中描绘了地球的演化。

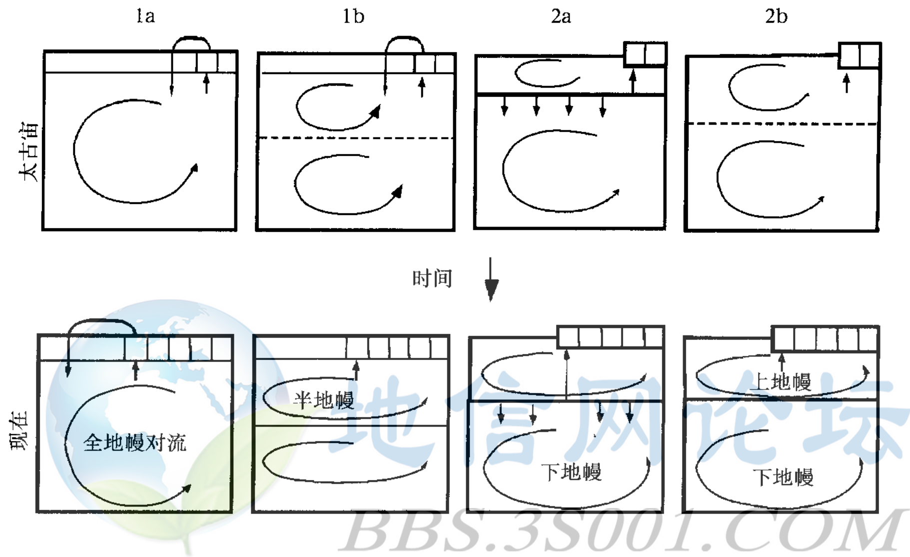


图 17-13　地幔地球化学演化的箱模式

（据 Dickin，1995）

1a 与 1b 对应于由于大陆地壳的提取全地幔或半地幔亏损；

2a 与 2b 代表恒定亏损地幔的不断增长和恒定体积的地幔不断亏损

O’ Nions 等（1979）检验了地幔与地壳增长的两个模式（图 17-13 中的 1a 和 1b）。这些依据于 90 步中几个元素向上和向下搬运系数的数值解，每一步相应于地球历史中的 50 Ma。该模式由 4.55 Ga 前原始球粒陨石地幔成分的形式和现今地球最外部 50 km（包括大陆与海洋地壳）的成分作为边界条件。图 17-14（a）显示了全地幔由外部 50km 层的抽提而亏损的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值演化的结果，而图 17-14（b）仅仅是地幔上部发生亏损（这相当于图 17-13 中的模式 1a 与 1b 的情况）。发现模式（图 17-14（b））对亏损的（MORB）源的现今 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值更接近。

Jacobsen 和 Wasserburg（1979）使用箱式模式检验了全球分异的另一个方面（图 17-13 中的 2a 和 2b）。他们通过仅考虑物质在地质时间内从地幔连续产生地壳的单向搬运，并且用代数方法解搬运方程。图 17-13 中 2a 模式中熔体从原始地幔中被抽提出来产生大陆地壳和亏损地幔，两者的体积在地质时间内增长。然而亏损地幔的元素成分在全部时间内保持恒定。依 Sm-Nd 数据的质量平衡计算导致 Jacobsen 和 Wasserburg 计算出仅 33% 的

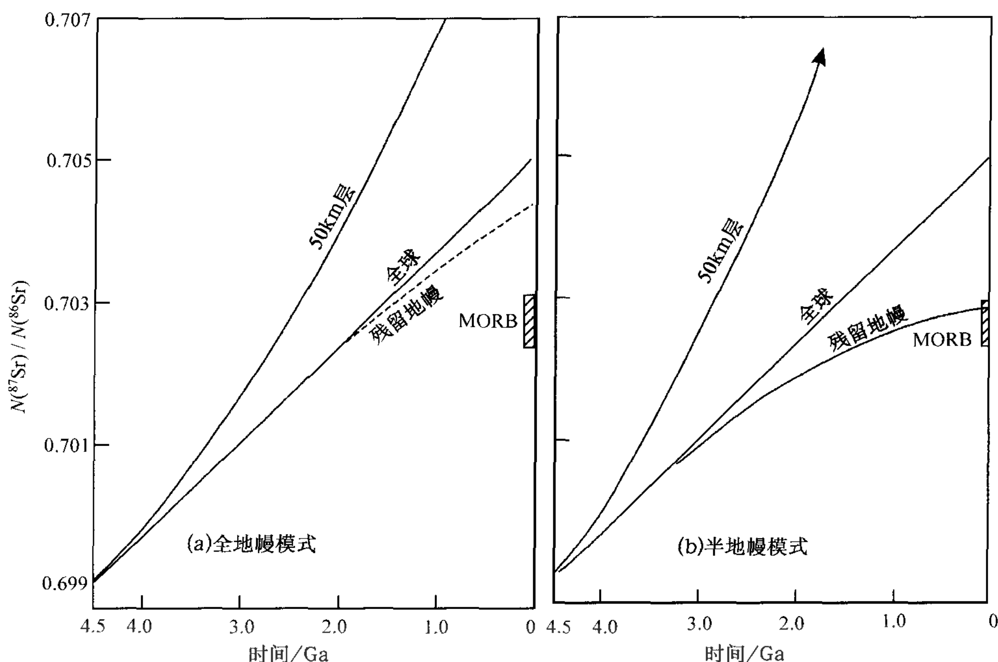


图 17-14　Sr 同位素随时间演化图解

（据 O' Nions 等，1979）

（a）对预期残留（MORB）库的亏损程度与全地幔；（b）半地幔对流效应的对比

斜线区是现今观察到的 MORB 成分

地幔亏损就能产生大陆壳，对应于占地幔上部大约 650 km 的亏损 MORB 库。

在 Jacobsen 和 Wasserburg 的第二个模式中（图 17-13 中的 2b），地壳从固定体积的地幔中被抽提出来，因此其随时间变得越来越亏损。产生这种地壳所需的此类亏损地幔的质量计算出仅为总质量的 25%。在此模式中，新大陆地壳的同位素成分将反映其来自亏损地幔；而在模式 2a 中新大陆地壳将具球粒陨石（原始地幔）的同位素特征。根据当时可用的 Nd 同位素数据，Jacobsen 和 Wasserburg 倾向于模式 2a。然而，更近的 Nd 同位素证据强烈有利于模式 2b。O' Nions 等（1979）和 Jacobsen 与 Wasserburg（1979）对亏损地幔体积的不同估计反映了涉及地壳微量元素和同位素成分估计的误差。

DePaolo（1980）研究了类似于 2b 的一种模式，但具地壳再循环进入地幔的可能性并再次得出要产生大陆地壳仅需地幔的 25%～50% 亏损。它表明，适度量的地壳再循环对地幔 Nd-Sr 同位素系统几乎没有影响，但对 Pb 同位素有大的影响。

箱模式方法在大量的最近文献中使用，如 Allegre 等（1983）。这些作者使用所谓的“总反演法”试图在不同模式间选择，但是数据中的误差并不允许对先前研究获得明显额外的信息。

二、地幔排列和 OIB 源

大洋岩石中的 Nd-Sr 同位素的相关性首先由 DePaolo 和 Wasserburg（1979a）称为“地幔排列”。他们将形成该排列中大部分的 OIB 归结为通过混合作用在上升过程中与来自亏损 MORB 源的熔体污染球粒陨石下地幔源。确实，关于洋岛玄武岩的 Nd 同位素系

统的早期许多讨论试图根据上面讨论的两个主要库来解释它们的成分。几乎没有注意到产生富集大洋地幔的问题，因为特里斯坦被认为或多或少地代表着类似于全球的原始地幔成分（Allegre 等，1979；O'Nions 等，1980）。

地幔排列的扩展成 Nd-Sr 同位素图"富集的"右下象限首先在研究凯尔盖朗群岛中令人信服地展示出来（Dosso 和 Murthey，1980），如图 17-15 所示。相反，Hawkesworth 等（1979a）发现来自亚速尔群岛中圣米居尔的碱性玄武岩趋于富集$^{87}Sr/^{86}Sr$而偏向地幔排列的右边。圣米盖尔趋势由更近对萨摩亚和社会群岛的更近数据扩充，将简单的 OIB 中 Nd-Sr 同位素相关破解成"地幔无序"（White，1981）。进一步的无序是由其成分位于地幔排列左边的其他洋岛的存在引起的，如圣赫勒那。

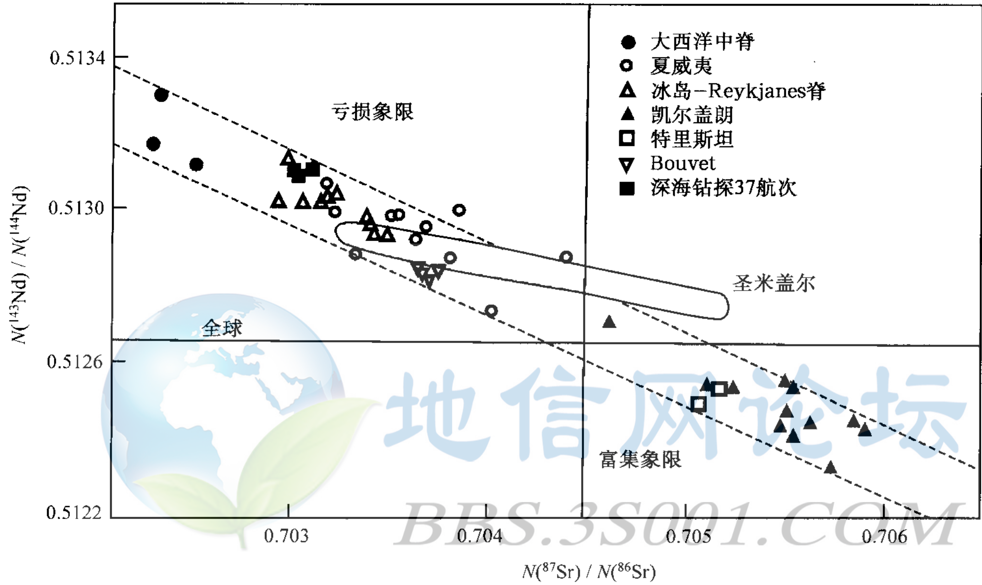


图 17-15　海洋火山岩的 Nd 对 Sr 同位素组成图解

（据 Dosso 和 Murthey 修改，1980）

表示据凯尔盖朗数据（实心三角形）"地幔排列"扩展到相对于全球的富集象限；

圣米盖尔的数据扩展到右上象限

Hawkesworth 等检查了产生亚速尔群岛数据的同位素特征的几种可能途径。他们排除了与海水的相互反应，因为这将使点水平移位 Nd-Sr 同位素图的右边（17-7）。他们认识到海底沉积岩具有适当的 Nd 和 Sr 同位素成分通过污染产生圣米盖尔排列，但是由于两个原因他们排除了此模式。首先，一个 1km 深的孔钻到组成此岛的枕状熔岩没有遇到任何沉积岩。第二，玄武岩的原始化学并没有任何地壳污染的特征。因此，由消除法，Hawkesworth 等将此同位素特征归结为这些玄武岩的地幔源。

Hawkesworth 等（1979a）对比 OIB 样品中同位素与微量元素数据时发现了另外的问题。冰岛、夏威夷和圣米盖尔玄武岩作图于 Nd－Sr 同位素图沿 MORB 的左上象限（图 17-15），指示了所有样品起源于时间积分上相对全球亏损轻稀土，大多数样品亏损 Rb/Sr 的源。然而，当检查这些样品中的微量元素丰度比时，只有 MORB 样品完全位于相对于全球亏损的象限。冰岛达到 LREE 富集（＝低 Sm/Nd）象限，而一些夏威夷样品也达到

Rb/Sr 富集象限，所有的圣米盖尔样品位于 LREE 和 Rb/Sr 富集的象限。

有潜力能同时解释亚速尔群岛数据的同位素与微量元素两者特征的一个模式是地幔交代作用。Hawkesworth 等认为这是引起在亚速尔群岛岩浆产生前几十个百万年内 LIL 元素的富集的原因。这能解释相对于全球轻 REE 长期亏损的地幔源（如图 17-15 由钕同位素指示的）然而怎样能富集 LIL 微量元素（图 17-16)？因为此源区仅在最近富集 LREE，还没有充足的时间来影响源区的 Nd 同位素特征。另一方面，如果交代流体来自相对于全球长期 Rb/Sr 富集区，它们将携带能传递到圣米盖尔玄武岩熔融区放射性成因 Sr 同位素特征。

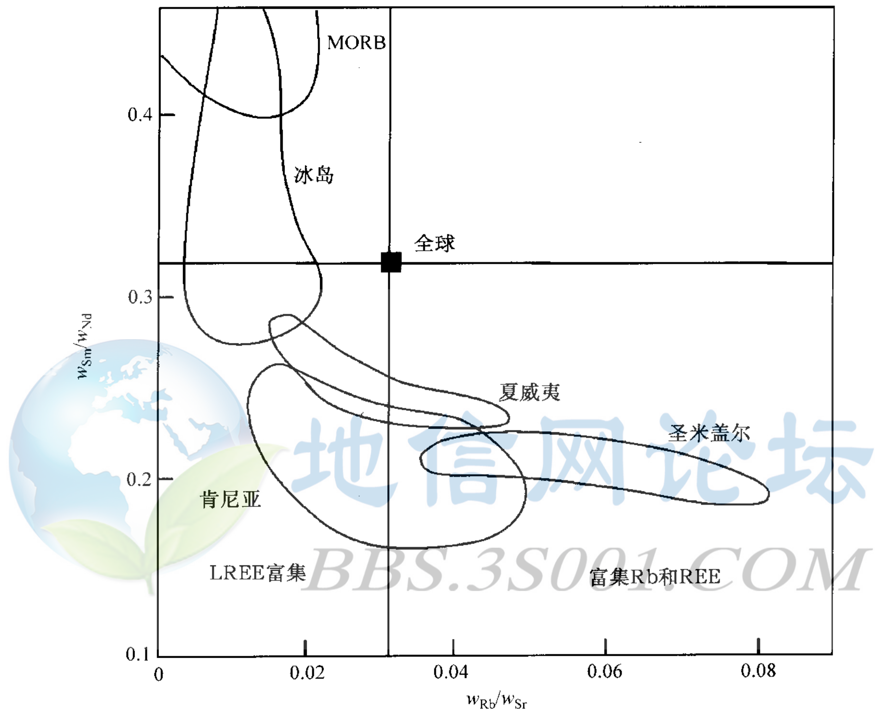


图 17-16　基性火山岩套的 Sm/Nd 对 Rb/Sr 元素比值图解

（据 Norry 和 Fitton，1983）

相对于计算出的全球比值

在最近的工作中，Hawkesworth 等（1984）对大陆和洋岛玄武岩两者的源区一直强烈支持地幔交代作用。然而，从长期具 LIL 亏损源中起源 LIL 富集岩浆的矛盾已由地幔熔融性质的新观点解决了。现在认为非常低程度（LIL 富集）熔体在剪切应力条件下能从地幔中抽提出来。这就避免要先于岩浆作用的地幔源区广泛交代富集。

作为另一种交代模式，Hofmann 和 White（1980，1982）提出古海洋地壳的再循环进入 OIB 源能解释在地幔排列内的相当富集的微量元素和同位素成分。类似地，亚速尔、萨摩亚和社会群岛玄武岩的偏离到地幔排列的右侧可由消减的沉积物加入到海洋地壳的再循环中加以解释（图 17-17）。

消减的海洋地壳被认为下降到密度补偿面，在那里地幔柱返回到地表前被储存并加热 1～2 Ga。Hofmann 和 White 认为这就是核－幔边界，但 Ringwood（1982）倾向于将

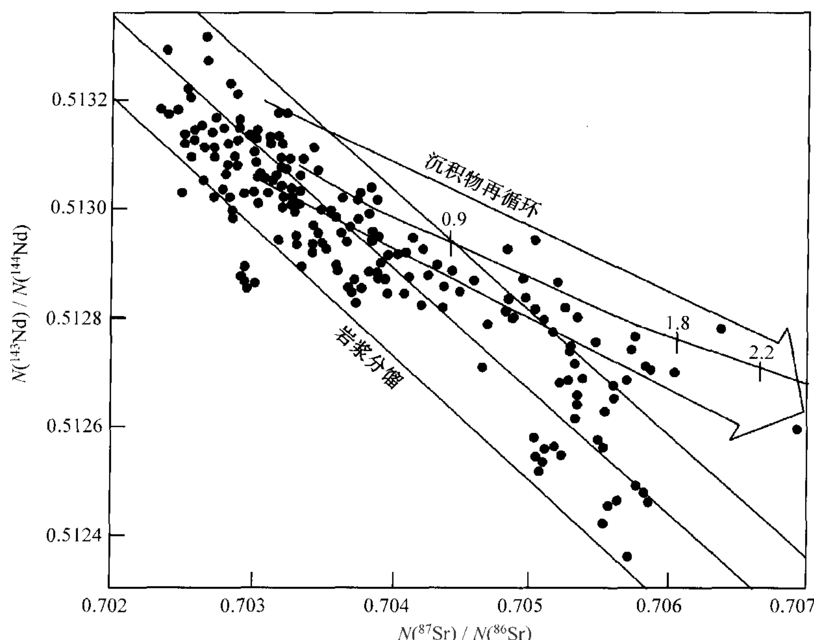


图 17-17 大洋火山岩的 Sr-Nd 同位素图解

（据 Hofmann 和 White，1982）

表现出两种排列，主地幔排列是由于像海洋地壳这类岩浆分馏物质的再循环，

上部混合线是由于沉积物的再循环

670 km的相过渡作为补偿深度，在那里海洋地壳停留着。消减带下 670 km 地幔相边界凹陷的地震学证据支持此模式，即下沉板片在此深度可被水平偏转（Shearer 和 Masters，1992）。然而，其他证据表明密度差太小以致不能阻止穿过此界面的对流搬运并不能阻止板片渗透进入下地幔（Morgan 和 Shearer1993）。

第三节　Pb 同位素地球化学

Pb 同位素因为三个不同的放射成因同位素是由具宽半衰期的母体产生的，其中两个母体为同一元素，因此在研究地幔与地壳演化中是强有力的工具。在相关事件中通过使用不同的同位素，不仅有可能甄别分异事件的性质，而且也有可能限制它们的时间。

早期关于地幔铅同位素演化的推断依据方铅矿的分析。然而，方铅矿的形成包含了地幔与地壳的存留时间其所含的复杂演化历史使其受到限制。随着分析方法的改进，有可能分析像基性岩浆这类的幔源样品。它们具非常低的铅含量，但具通常要简单得多的历史，容许以更大的置信度推断幔源。

一、Pb-Pb 等时线与铅悖论

由几位研究者（如 Gast 等，1964；Tatsumoto，1966；1978；Sun 与其同事，1975）发现洋岛玄武岩（OIB）的铅定义了位于 Pb-Pb 等时线图上地球等时线右边的一系列排列（图 17-18）。这些 OIB 排列的斜率相应于 1～2.5 Ga 之间的视年龄，并可以三种主要方式

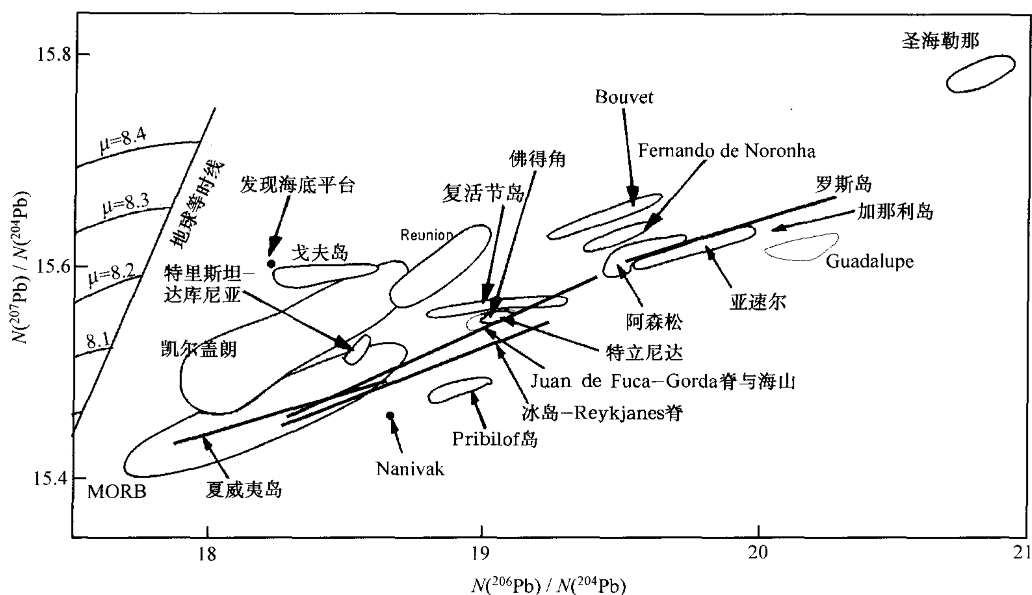


图 17-18　Pb-Pb 等时线图

（据 Sun，1980）

说明由洋岛玄武岩的数据构成线性排列

加以解释：即由不连续的地幔分异事件产生；二元混合过程的产物；或者是具有不同 μ 值库的连续演化。每一个模式都可用于不同的岩浆岩套。

Chase（1981）描述了分异模式，他根据二阶段 Pb 同位素演化模式评估了 OIB 数据。这容许计算出“原始”地幔库（μ_1）和产生 OIB Pb-Pb 排列的次生源（μ_2）的 $^{238}U/^{204}Pb$ 值。Chase 发现 μ_2 在每一个岛群内和不同群间是变化的，但计算出的 μ_1 值对于所有的数据是相当恒定的（7.84～7.96）（图 17-19）。他因此得出洋岛起源于分开的不同年龄的 OIB 源，但这些源依次来自单一的长寿命的原始库的结论。

另一种混合模式由 Sun 等人（1975）提出，他们揭示 Reykjanes 脊玄武岩中的 Pb 同位素成分的排列最好由“柱”和“低速带”（上地幔）组分在冰岛下的两组分混合。他们认为由几个其他洋岛产生的线性 Pb 同位素排列可由相同的机制加以解释。然而，因为这些排列有不同的斜率，如果每一个排列归结为 MORB 库与不同的富集源间的混合，混合模式才能存立。因此，解释这些放射成因源的起源问题仍未定论。

Dupre 和 Allegre（1980）采用具不同 μ 值的连续地幔演化模式来解释从中大西洋中脊所采淋洗后的玄武岩样品的 Pb 同位素成分。这些数据定义了一条位于地球等时线右边的线性排列，其斜率得到 1.7 Ga 的 Pb-Pb 表面等时线年龄。然而，此结果没有解释为世界范围的地幔分异事件，而是作为从大约 3.8 Ga 以前直到现在的连续分异的平均年龄。在大量小的事件中可以发生富集组分与亏损地幔的混合。

OIB Pb-Pb 排列于地球等时线右边的分布作为整体理解地球中的 Pb 演化带出了一个问题，因为它意味着亏损地幔的平均成分比地球等时线（全球）具更多的放射性。这又与预期的行为相反，因为实验证据（如 Tatsumoto，1988）表明 U 比 Pb 是更不相容的，在

亏损地幔中应产生低的 U/Pb 比值。此问题一直被称为“铅悖论”。为了平衡放射成因亏损的地幔，值得称赞的具非放射成因 Pb 的库应该存在，但这种库已经证明要找到它是困难的。

Vidal 和 Dosso（1978）及 Allegre（1982）提出从下地幔 OIB 库进入地核的 Pb 分馏可以增加 OIB 源的 μ 值因此产生 Pb－Pb 排列于地球等时线的右边。这些作者也提出在地球增生后地核分离进行得非常迅速时，在 100Ma 后几乎完全完成了，然而它继续以低的速率持续到大约 1.5 Ga 以前，优先结合 Pb。然而，Newsome 等（1986）指出从亲石（地幔）到亲铁（地核）相像 Mo 和 W 这样的其他元素比 Pb 具有高得多的分配系数。因此，如果 Pb 分配进入到地核被用来解释非常的放射成因 Pb 源（如圣赫勒拿），那么这些源也应该是非常亏损 Mo 和 W 的。

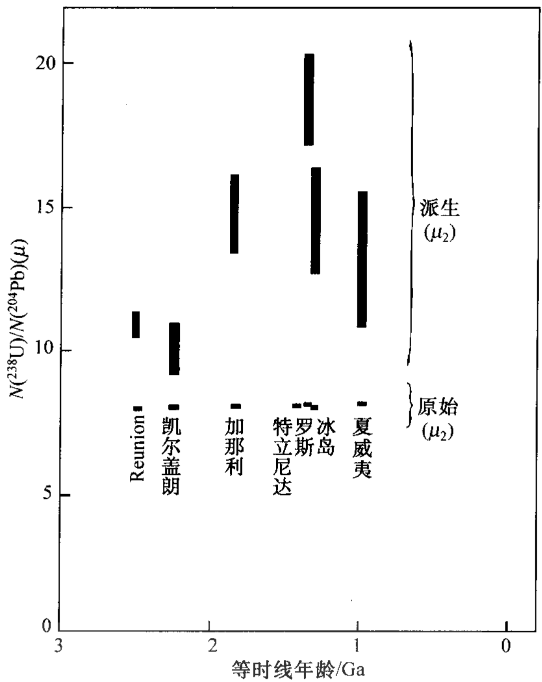


图 17-19 使用两阶段 Pb 演化模式来解释 OIB 源的 μ 值范围

（据 Chase，1981）

母体地幔（μ_1）在不同时间经历分异事件产生不同的 OIB 源域（μ_2）

此模式可通过比较 OIB 源中的 Pb 同位素数据与 Mo 元素数据来加以证明。然而，对 Mo 在 OIB 岩浆成因中固－液分配中的行为首先必须考虑到。这可以通过对比 Mo 与另一个对于上地幔矿物学具有类似总分配系数的元素来加以解决。实验证据表明轻 REE，如 Pr 具此行为。通过对 Pr 标准化去除上地幔影响之后，在 OIB 中 Mo 的丰度没有表现出与放射成因 Pb 同位素比值的相关性（图 17-20）。并且，地幔具有强亲铁元素铼和锇的球粒陨石比值。因此，Pb 的地核分馏模式可排除。

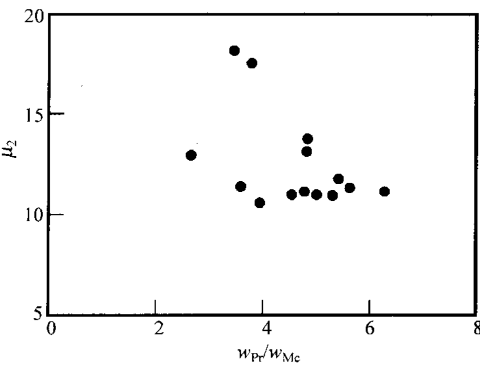


图 17-20 依据两阶段演化模式的 μ_2 值表示的 OIB 的 Pb 同位素数据

（据 Newsome 等，1986）

这些表明与衡量亲铁元素可能分馏进入地核的微量元素指数不存在相关性

在铅构造模式中，Doe 和 Zartman（1979）提出地球的非放射成因 Pb 库位于下地壳中。因为在高级变质作用中 U 比 Pb 更加活泼，铀被“蒸”出了下地壳，引起该库发展成低 U/Pb 比，并因此长期为非放射成因的 Pb。相反，富铀的上地壳发展成放射成因 Pb 的特征，当抬升的造山带被侵蚀再循环进入到地幔中。类似的过程在 Rb-Sr 系统中在较小的程度内也可出现，引起它在某种程度上与 Sm-Nd 系统解耦。

铅构造模式能解释大洋火山岩的 Pb 位于地球等时线右边的一般分布规律。然而，典型洋底沉积物的 U/Pb 值（White 等，1985）并没有足够大到来解释一些 OIB 的极端放射成因 Pb 的特征。另一方面，Chase（1981）提出放射成因 OIB 库可由大洋地壳的消减产生。

为了解译在模拟的 OIB 源中 U/Pb 富集成为 Pb 同位素富集，此库必须孤立1～2.5 Ga。然而，地幔对流过程自然地趋向于将任何不均一性以条带呈现成窄的流层（Olson，1984）。这些然而将太小以致不能起源出大量的富集 OIB，如在夏威夷。Ringwood（1982）试图通过假定消减的大洋地壳和大陆沉积物以大珠或“巨石”积聚于 670km 处地震不连续面来克服此问题，这也由一些研究者提出作为上、下地幔对流间的边界层。

避免 OIB 源进入 MORB 源并有足够时间使其同位素均一化的另一模式是引入岩石圈。据定义，此物质是固态和非对流的，并且 Nd 模式年龄定年指明了它可能很老。岩石圈必定经历了由 LIL 富集的交代流体侵位所致的次生富集作用（在固结后）。McKenzie 和 O’Nions（1983）提出陆下岩石圈具有比其下 Fe 亏损软流圈大的密度，因此在大陆碰撞的加厚过程中可引起一些岩石圈被压缩掉并掉进上地幔对流系统中。如果此物质在几亿年的时间内被取得样品，在它被由对流作用均一化成 MORB 源之前，它就可能产生 OIB 岩浆。然而，太古代岩石圈由于其自身的 Fe 亏损特征可被稳定化而抵抗此过程。

二、地球 Th/U 比值

许多年来，Pb 同位素分析的根本焦点一直是 U-Pb 系统。然而，^{208}Pb 与^{206}Pb 同位素的结合也容许限制地球各库的 Th/U 原子比或“κ”值。

为了使用 Pb 同位素比值来测定一个库的 Th/U 比值，有必要知道该库的年龄和它演化开始与终结时的 Pb 同位素成分。对于全球系统，年龄由地球等时线定义，时间 T 时（地球年龄）的初始比值由迪亚布洛陨石成分给出（Tatsumoto 等，1973）。时间 t（所考虑的地幔演化期间的终点）时地幔库的 Pb 同位素比值是由那时幔源岩浆的初始同位素成分所决定。因此（据 Allegre 等，1986），我们可定义一地幔库的放射成因^{208}Pb/^{206}Pb 比值为

$$\frac{^{208}\mathrm{Pb}^*}{^{206}\mathrm{Pb}^*}=\frac{\left(\frac{^{208}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_t-\left(\frac{^{208}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_T}{\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_t-\left(\frac{^{206}\mathrm{Pb}}{^{204}\mathrm{Pb}}\right)_T} \tag{17-1}$$

假定从时间 T 到 t 是封闭系统，该库的 Th/U 比值（κ 值）通过对 T 和 t 解 U-Th 和 U-Pb 衰变方程从$^{208}\mathrm{Pb}^*/^{206}\mathrm{Pb}^*$计算出来。然而，我们也可以计算出从时间 T 到 t，开放系统的平均或“时间积分”的 Th/U 比值。

在整合 Pb 模式中，对地幔封闭系统的假设意味着对于时间具有恒定的 κ 值，即等于陨石值（3.9±0.1）（Tatsumoto 等，1973）。相反，Cumming 和 Richards（1975）提出地球 Th/U 比值从初始的 4.13 降低到现在的 3.84。该模式过大地忽视了限制地幔 Th/U 演化，因为在显生宙的方铅矿中 κ 值与陨石值接近一致。然而，对整合方铅矿的高质量^{208}Pb/^{204}Pb 数据（Albarede 和 Juteau，1984）的检查证实封闭系统模式不能解释地球的 Th/U 系统，因为它产生年轻的地球视年龄。

在此问题的主要新检验中，Allegre 等对显生宙蛇绿杂岩和太古宙科马提岩使用了初

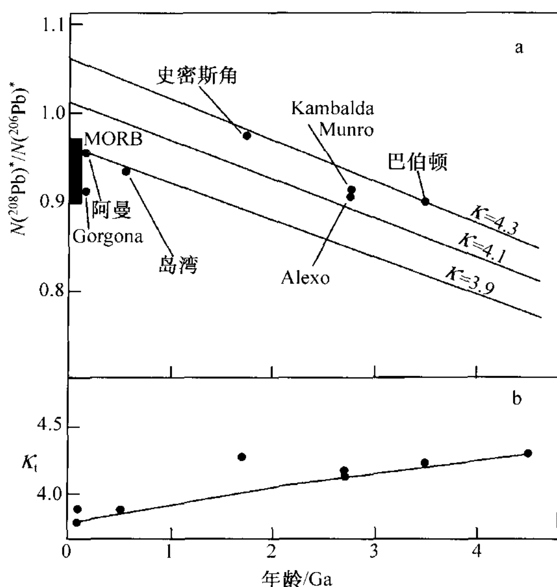


图 17-21 时间积分的地幔 Th/U 比值的 Pb 同位素证据

（据 Allegre 等，1986）

a—幔源 Pb 的放射成因$^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值图解，说明了相对于封闭系统演化线的开放系统最佳拟合曲线；b—地球全部历史中计算出的时间积分地幔 Th/U 比值（κ_t）的变化

始铅同位素来计算上地幔从 T（4.57 Ga 前）直到喷发年龄时的时间积分 Th/U 比值（图 17-21）。他们得出上地幔在太古代比现在具较高 Th/U 比值的结论，并且这种库随着时间进一步亏损 Th/U，类似于亏损 Rb/Sr 及 Nd 相对于 Sm 的亏损。据此，最老岩石的 κ 值可能预期大约接近全球值（即在上地幔库明显亏损前）。由 Appel 等（1978）分析的 Isua 方铅矿计算得到的平均 κ 值为 4.25，并有力地支持了 Allegre 等人的模式，尽管他们没有说明。

从上面所得的全球 κ 值由近代海洋火山岩的独立测定得到了证实（Allegre 等，1986）。这类似于从 Sr-Nd 同位素“地幔排列”决定全球 Sr 同位素比值。在海洋火山岩中放射成因的$^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$ 比值应当与$^{143}Nd/^{144}Nd$ 和$^{87}Sr/^{86}Sr$ 作图时形成非常好的线性排列（图 17-22）。全球 Sr 和 Nd 与这些相关线的交点便得到了全球的$^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$ 及由此而得到的全球时间积分的 κ 值（4.1～4.2）。因此，两种不同的途径（古老与现代铅）得到相吻合的全球 κ 值，平均为 4.2。Allegre 等认为如果考虑到早期 U 分配进入地核，此值与较低的陨石 Th/U 值是一致的。在时间积分的 MORBκ 值与球粒陨石间的类似性因此看起来是巧合的。

对于上地幔除时间积分的 Th/U 比值外，从铅同位素数据测定的，对来自海洋火山岩和上地幔我们也能决定出“瞬时”现今 Th/U 比值。Tatsumoto（1978）根据熔岩中的 Th/U 元素比，估计在 MORB 源中此值为大约 2.5。此值由海洋火山岩中$^{232}Th/^{230}Th$ 的活度比更近已经得到证实，该活度能用来计算幔源更精确的瞬时 κ 值（13.4）。与全球 κ 值接近 4 相比，这些数据指示强烈的地幔亏损，这可归结为地壳抽提作用，因为 MORB 中时间积分的 κ 值（3.75）比瞬间值要高得多，并仅稍低于全球值。

Galer 和 O’Nions 通过提出 MORB 库在地质时间里由较少亏损的库缓冲来解释此问题。换句话说，最近从 MORB 源抽提的 Pb 在亏损地幔库中仅具短的滞留时间，并且绝大部分时间停留在 κ 值接近全球的库中。他们计算出在 $\kappa=2.5$ 的 Th 亏损 MORB 库中滞留 600 Ma，在 $\kappa=3.9$ 的库中滞留 4 Ga 将得到所需的 3.75κ 值来解释 MORB 铅同位素成分（图 17-23）。Galer 和 O’Nions 对他们提出的全球 κ 值铅源检验了三个可能的区：上地壳、陆下岩石圈和下地幔。然而，考虑 MORB 的 Pb 同位素组成，短的上地幔滞留时间对使用他们的模式计算出的 Pb 是对所有这些源的严格测试。

因为大陆地壳具比 MORB 高的$^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值，并由于现今^{207}Pb 母体^{235}U 几乎接近完全灭绝引起了一些问题，由上地壳 Pb 缓冲 MORB，这些差别必须是长期的。陆下岩石

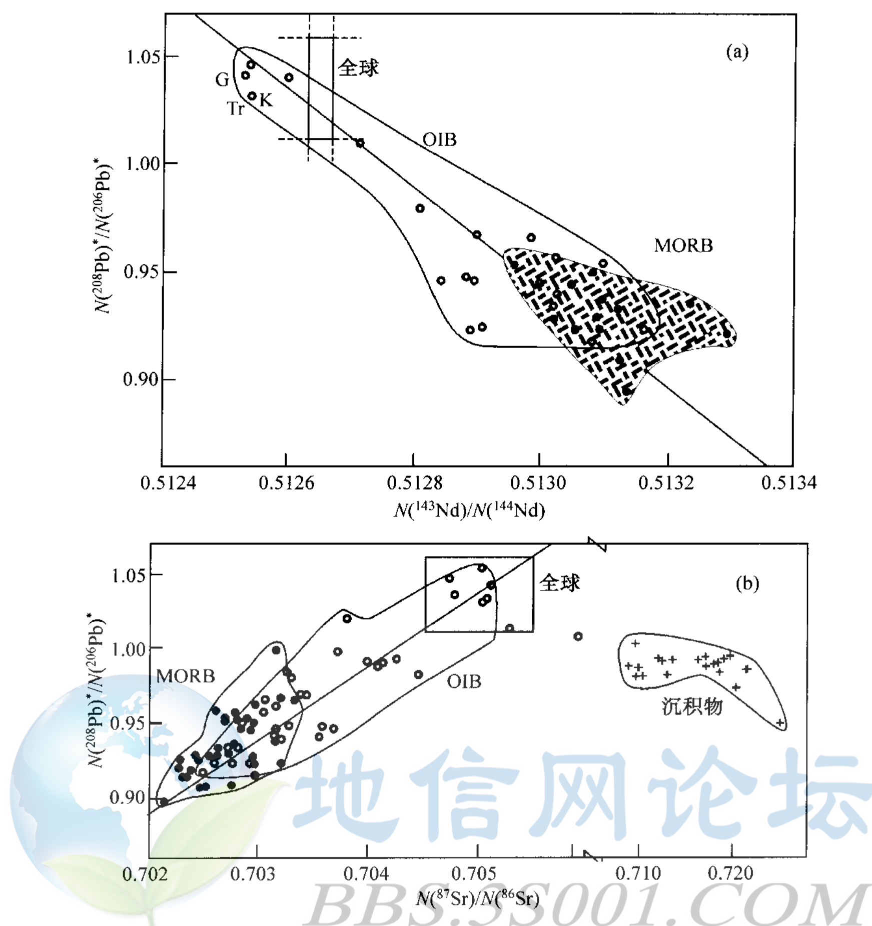


图 17-22　现代大洋火山岩的放射成因$^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{143}Nd/^{144}Nd$（a）与$^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{87}Sr/^{86}Sr$（b）图解

（据 Allegre 等，1986）

可计算全球时间积分的 Th/U 比值，实心圆为 MORB、空心圆为洋岛玄武岩（G 为戈夫岛、K 为凯尔盖朗、Tr 为特里斯坦），标注全球的矩形区表示全球成分的误差

圈地幔的低 Pb 浓度和相对小的体积要求不合理的迅速交换速率（在 1 Ga 内完全交换）以缓冲上地幔的铅同位素成分。这看起来由金刚石中包体老的 Sm-Nd 模式年龄加以排除。MORB 的 Pb 由下地幔的缓冲要求与任何地方的交换在地质时间里在其质量的四分之一与二分之一之间。然而，流体动力学上的考虑表明在这些地幔库间的交换可低一个数量级（Olson，1984）。

这些问题通过使用 Allegre 等（1986）的全球 4.2 的 κ 值得到克服，它允许在 MORB 库中要长得多的 Pb 滞留期，高达 1.8 Ga。这与由中大西洋脊玄武岩产生的 1.7 Ga 的视 Pb-Pb 年龄相吻合，并表明了统一的地幔亏损过程的发生。接近 1.8 Ga 的滞留时间允许由地壳 Pb 缓冲 MORB 库在 MORB 中不产生过量的^{207}Pb。更长的滞留期也使得岩石圈和下地幔缓冲更具生命力。富 κ 组分再循环进入到上地幔通过 OIB 源也可达到。这如海洋

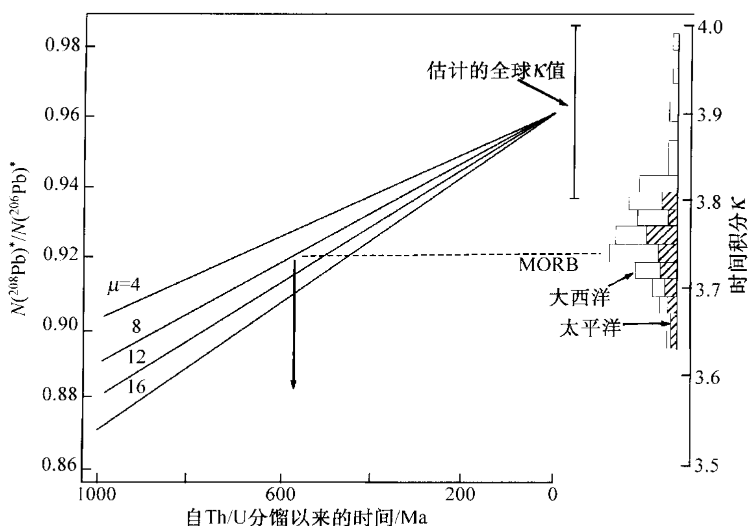


图 17-23 时间积分 κ 值作为在 MORB 库中滞留时间的函数

（据 Galer 和 O' Nions，1985）

起始点是 κ 值为 3.9，右边的直方图

表示现今太平洋（斜线区）和大西洋 MORB

玄武岩瞬间 κ 值对时间积分 κ 值图上所示（图 17-24）。OIB 样品形成联接 MORB 成分（实心符号）和 Allegre 等的在地球等时线上的全球点的合理排列。

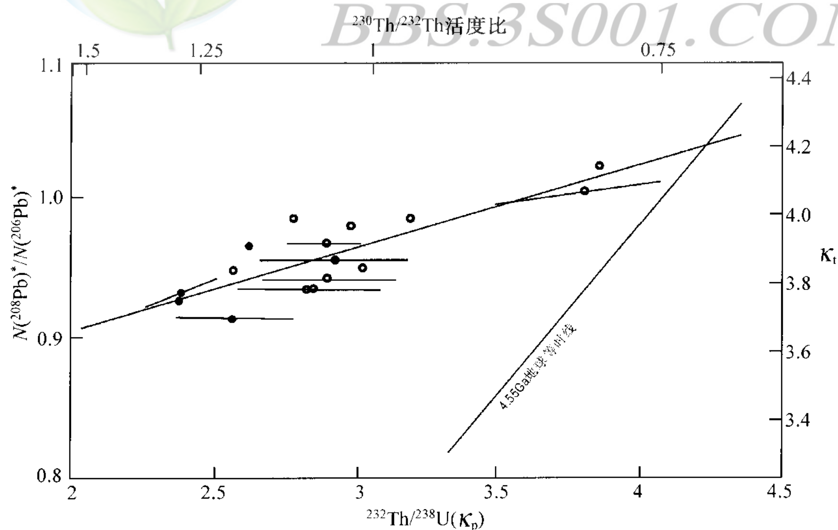


图 17-24 大洋火山岩的时间积分 κ_t 对瞬时 κ_p 值图解

（据 Allegre 等，1986）

● MORB，○ OIB

三、地幔 μ 值的再检验

由 Pb 同位素分析所揭示的地幔时间积分 μ 值已经有许多讨论。现在一般认为一定时间上地幔 μ 值的视增加可能是由来自海洋和大陆岩石圈的放射成因 Pb 的再循环引起的幻觉。然而。为了适当地定量化此过程，有必要测定上地幔瞬时（现今）μ 值。不幸的是，对此定量化还没有像对 κ 值可能的同位素路径。也不能从 MORB 玻璃的 U/Pb 值直接测定，因为在部分熔融过程中的 U/Pb 分馏没有限定。然而，White（1993a）从 MORB 玻璃中 μ 值与铀含量的关系对上地幔 μ 值开发出一种间接方法。

大西洋、太平洋和印度洋的 82 个玻璃的 U 和 Pb 分析揭示出在 $^{238}U/^{204}Pb$ 与 U 含量间的强正相关性（图 17-25）。White（1993a）将此相关性归结为部分熔融过程中（铀）的分馏并认为它可用于估算亏损地幔 μ 值。因为铀是不相容的。从球粒陨石估计的全硅酸盐地球的 U 含量（0.018×10^{-6}）必定是亏损地幔（MORB 源）U 的上限。将此值用于 μ 对 U 相关线导出 MORB 源的最大瞬时 μ 值为 4.5（时间积分的 μ 值大约为 8.5）。

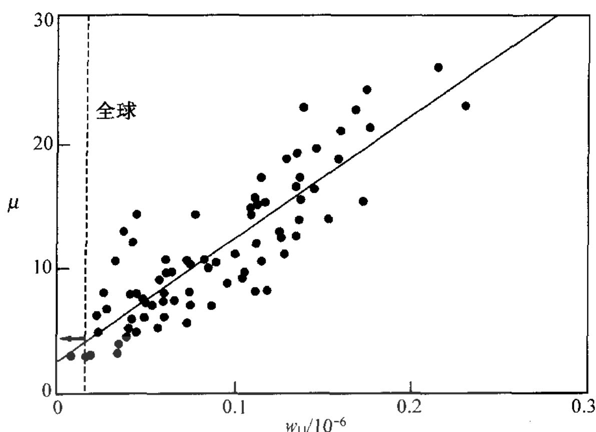


图 17-25　MORB 玻璃中的 $^{238}U/^{204}Pb$（μ）比值对 U 含量的关系图解

（据 White，1993）

表现出正相关关系，据此可估计上地幔的最大 μ 值

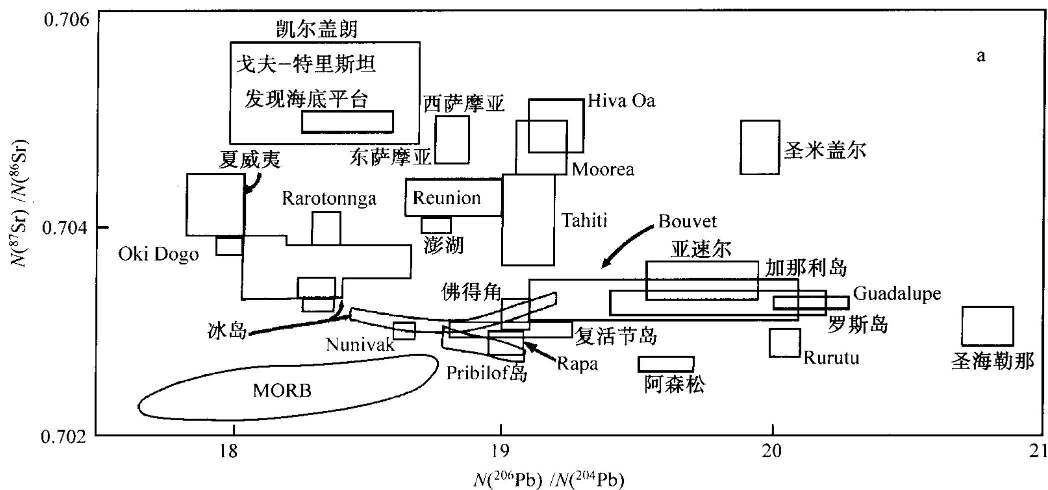
这种差别精确地类似于上面讨论的地幔 κ 值，再一次是由于 Pb 在上地幔中相对短的滞留时间。White 提出上地幔铅由地幔柱带来的放射性成因 Pb 进入而被缓冲。因此，上地幔的铅同位素成分反映了流进流出此库铅通量间的动力学平衡。相反，上地幔中的放射成因 Sr 和 Nd 大部分是就地 Rb 和 Sm 的衰变产物。

第四节　同位素多维空间中的地幔库

一、地幔面

当 Pb 同位素比值对其他同位素系统在双变量图上作图时，放射成因的 $^{208}Pb^{*}/^{206}Pb^{*}$ 与其他同位素系统的统一性明显地被破坏了（图 17-26）。这表明地幔的同位素系统学不能由二元混合模式解释。对此一般现象例外的是对北大西洋由 Pb-Sr 同位素系统学提供的，它们确实形成了一致的正相关（Dupre 和 Allegre，1980）。然而，这不能归于在此区域 MORB 库与单一成分类型的富集地幔柱物质的巧合性污染。

Zindler 等（1982）认为海洋火山岩的 Pb-Sr-Nd 同位素成分能由三个地幔组分的（固态?）混合加以解释。所提的端员是具落在地球等时线上 Pb 成分的原始球粒陨石地幔、由大陆地壳抽提而亏损的 MORB 源及含再循环 MORB 的库。作为原始地幔源这使得凯尔盖朗成为最好的候选者，而圣赫勒拿被认为是在其源区具最大量的再循环 MORB 物质。Zindler 等认为含三端员的地幔面，洋脊和洋岛玄武岩的同位素成分对表现出极低的离散



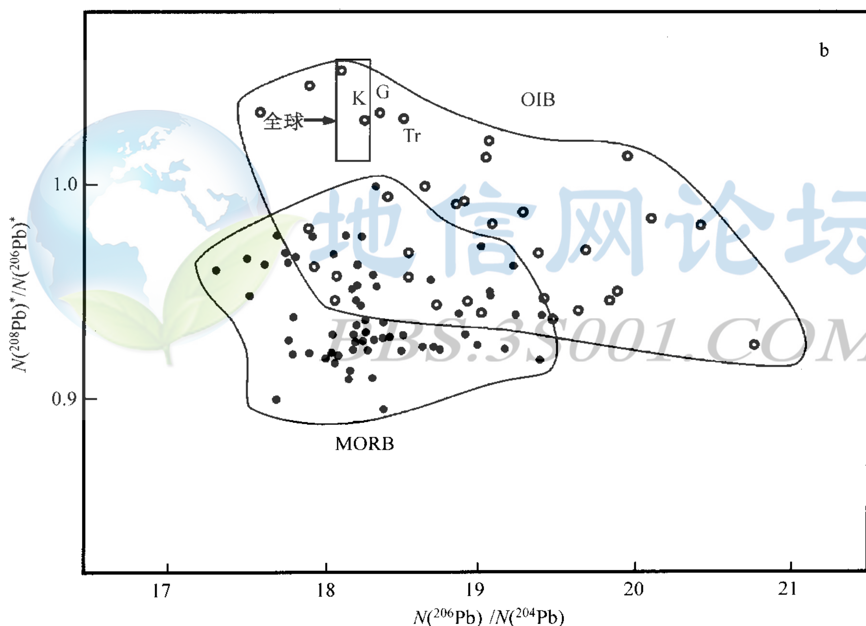


图 17-26　大洋火山岩中$^{206}Pb/^{204}Pb$与其他同位素解耦图解

（据 Dickin，1995）

a—Sr 同位素数据；b—放射成因的$^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$数据

（图 17-27）。其地幔面方程为：

$$-0.334640(^{87}Sr/^{86}Sr)-1.48742(^{143}Nd/^{144}Nd)-8.59379\times10^{-5}(^{206}Pb/^{207}Pb)+1=0 \qquad (17-2)$$

Zindler 等由他们的数据计算得到达 0.98 的高相关系数证明他们的三端员组分模式。然而，如此有限的离散是由排除一些洋岛后得到的。例如，圣米盖尔没有进入亚速尔群岛

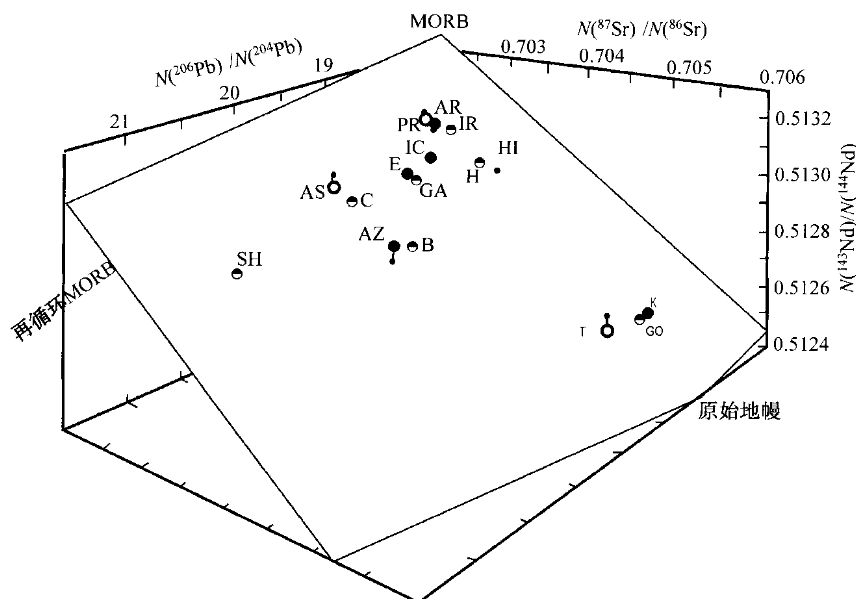


图 17-27　MORB 与 OIB 源的三组分混合模式

（据 Zindler 等，1982）

实心与空心符号分别表示在地幔面之上与之下。AR、IR、PR—分别为大西洋、印度洋、太平洋脊；HI—Hiva Oa；H—夏威夷；IC—冰岛；E—复活节岛；GA—Guadeloupe；AS—阿森松；C—加那利；AZ—亚速尔群岛；B—Bouvet；SH—圣赫勒拿；T—特里斯坦；G—戈夫岛；K—凯尔盖朗

的平均中，但 White（1985）认为这种特征是要宽得多的成分场中的一部分，包括来自社会群岛、萨摩亚和 Marquesas，其延伸越到 Zindler 等（1982）的“地幔面”之上。并且，平均化也模糊了位于地幔之下的数据，如 Walvis 洋脊。因此，至少必须用另外一种组分来解释这些数据。

二、地幔四面体

Hart 等（1986）考虑到 Zindler 等（1982）的地幔面可能真是具更极端成分端员的类似混合比例的重合，而不是它自己右边的离散项。这在图 17-28 中得到证明，此图上样品根据 Nd 同位素比值与地幔面的 $1/10^5$ 偏差对铅同位素作图。

Hart 等认为在 Nd-Sr 同位素图上（图 17-29a）单个$^{143}Nd/^{144}Nd$ 样品成分的下界可能是更基本的拓扑结构，他们称为“LoNd”排列。在 Nd-Sr 同位素图上构成此排列的相同样品在 Sr-Pb 同位素图上也在落在一条线上（图 17-29b），尽管在此图上该线穿过 OIB 场的中部。这些样品中$^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值也与其他三个系统是一致的。

LoNd 排列本身被解释为“HIMU”（高 U/Pb）与“EMI”（富集地幔 I）端员之间的混合线（Zindler 和 Hart，1986）。其他重要的端员由 MORB 场（DMM）和社会群岛（EMII）的最极端成分构成。另外，Zindler 和 Hart（1986）认为三个其他组分可定位于图 17-29 四面体混合空间中。这些是以 Loihi 海山为例的“原始氦同位素库”、以戈夫-特里斯坦为例的“全球”U-Th-Pb 同位素库和“流行地幔”或 PREMA 组分，依据离散组分的混合可达到这样一种混合物本身成为一种可识别类而得到证明的完善性的阶段。

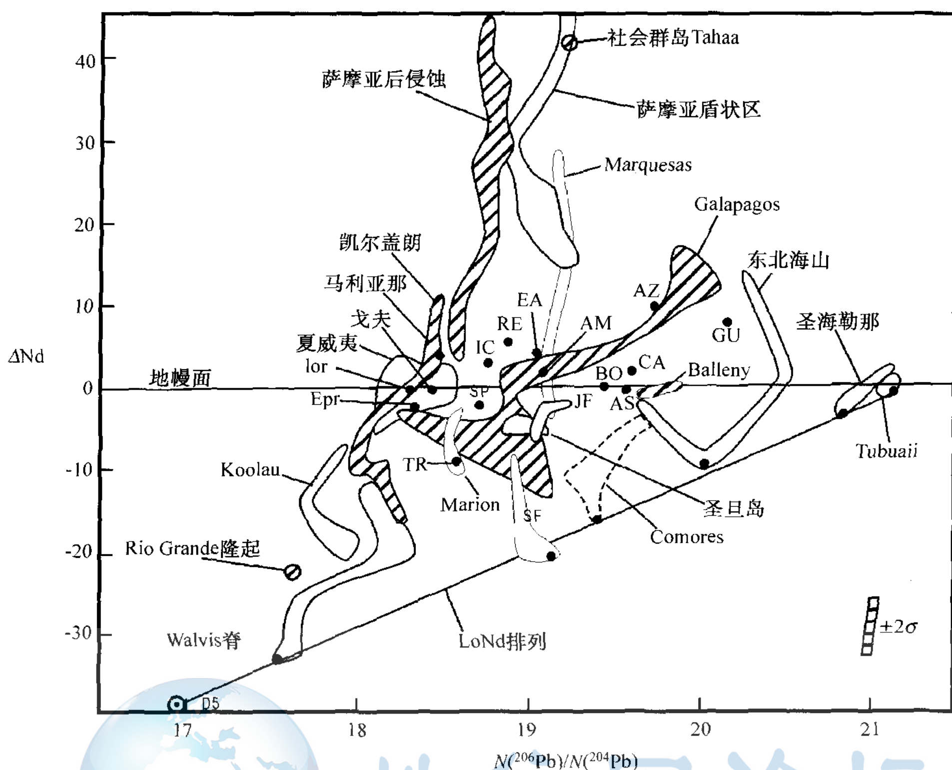


图 17-28　ΔNd（与地幔面上的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比值的 10 万分偏差）对 Pb 同位素比值图解（据 Hart 等，1986）

OIB 在图上既表现为区也有离散点

LoNd 排列的特征之一（Hart，1988）是岛群一般不沿提出的混合线延长，而常常趋向于倾斜地离开此线。这被用来作为 LoNd 混合过程发生于很久以前的证据。另外，Hart 等（1986）认为所提出的 LoNd 混合线的直线性通过要求它们具类似 Nd-Sr-Pb 比值与密切相关的形成环境对两端员的性质加以严格的限制。因为他们相信这样的条件不能预期在再循环的地壳与地幔组分间，Hart 等认为两端员必定是大陆岩石圈中不同交代富集过程的结果。

Hart（1988）通过使用 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 的 0.703 上限值截断来排除具富集地幔组分的所有样品识别出另外两个组分的混合线。在 $^{143}Nd/^{144}Nd$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 图上（图 17-30），岛群构成一条在 HIMU 与 DMM 端员间所谓的“No EM”排列。该排列的线性再一次表明端员有类似的 Nd/Pb 比值，并且因此 DMM、HIMU 和 EMI 都具类似的 Nd/Pb 比值。然而，在 DMM 与 HIMU 之间的地球化学关系不能轻易地归结于空间上的相近，像 EMI-HIMU 关系一样，因为亏损地幔是一个特征的库。这因此削弱了 Zindler 和 Hart 对 LoNd 排列的论据。取而代之的是，可能是更一般的关系，然而三组分由类似的地幔熔融过程产生但在不同的地方。

与上面所描述的线性关系相反，与 EMⅡ组分的混合在岛群内趋向于产生如图 17-28 和图 17-29 所示的延长的曲线排列。这表明在 EMⅡ与其他地幔域之间元素比值远离 1，

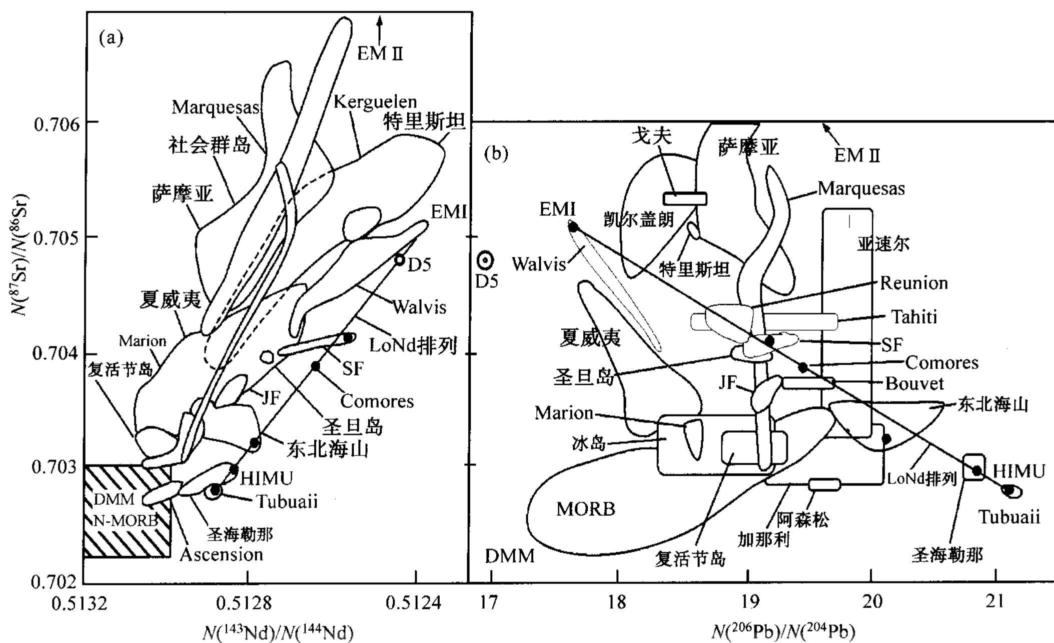


图 17-29　Sr 对 Nd 同位素比值（a）与 Sr 对 Pb 同位素比值（b）图解

（据 Hart 等，1986）

说明了四组分混合系统的端员：DMM、HIMU、EMI（EM1）与 EMII（EM2）；点被认为是位于 HIMU 与 EMI 线上端员组分之间排列上的点，称之为 LoNd 排列

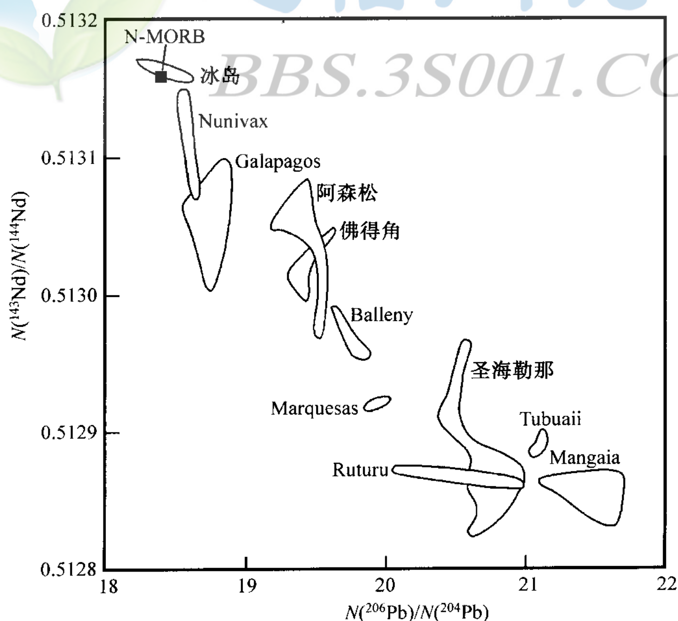


图 17-30　Nd 对 Pb 同位素图

（据 Hart，1988）

表示 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值低于 0.703 的 OIB 样品的线性排列，称之为“NoEM”混合线

与 DMM、HIMU 和 EMⅠ是由地幔分异过程产生模式是一致的，而 EMⅡ代表着具非常不同微量元素特征的再循环大陆地壳组分的。Hart（1988）更进一步走进他的远离其他组分的 EMⅡ，认为与此端员的混合是发生了其他混合过程之后的后期混合现象。然而，Staudigel 等（1991）发现了在南太平洋的同位素与热异常（SOPITA）中在 HIMU 与 EMⅡ之间混合的更有力的证据，特别是在 Sr-Pb 同位素图上。由于在 SOPITA 中 HIMU 和 EMⅡ地理上紧密的相伴，有可能此排列的形成先于与 MORB 的混合，并且它可能构成类似于 LoNd 排列的曲线状的“HiNd”混合线族中一员。

在大量的二组分系统中看同位素变化存在着相当大的危险，因为这些排列是从多维混合多形投影到这些面上并且在此过程中排列的真实趋势可能被误解。为了以更客观的形式分析这些数据，Allegre 等（1987）对 MORB 和 OIB 样品所作的一套 $^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{143}Nd/^{144}Nd$、$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 数据作了主成分分析。Hart 等（1992）对一套更新的样品也作了这种分析。

主成分分析将海洋数据解析成五个特征矢量，代表着在多组分空间中在这些数据中指示变化的最大百分比的方向。这些矢量的大小（在 Hart 等的计算中）大约分别是 56%、37%、4%、2% 和 1%。前面两个矢量的最大特征值证明了该数据中大部分以平面形式分布，就像 Zindler 等（1982）所强调的那样。然而，在这些数据中还有足够的残余离散，第三个矢量有必要来适当代表混合过程。这三个矢量的总和在 Hart 的分析中达 97.5%，在 Allegre 的分析中达 99.2%。因此，Hart 等认为三维分析比二维分析能以更详尽的形式分析了这些数据。然而，特征矢量是如此与熟悉的同位素比值相分离以致要理解这些数据都有困难。因此，Hart 等以三维同位素（$^{143}Nd/^{144}Nd$、$^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 $^{206}Pb/^{204}Pb$）图的形式给出这些数据，但是以近似特征向量方向的形式投影（图 17-31）。

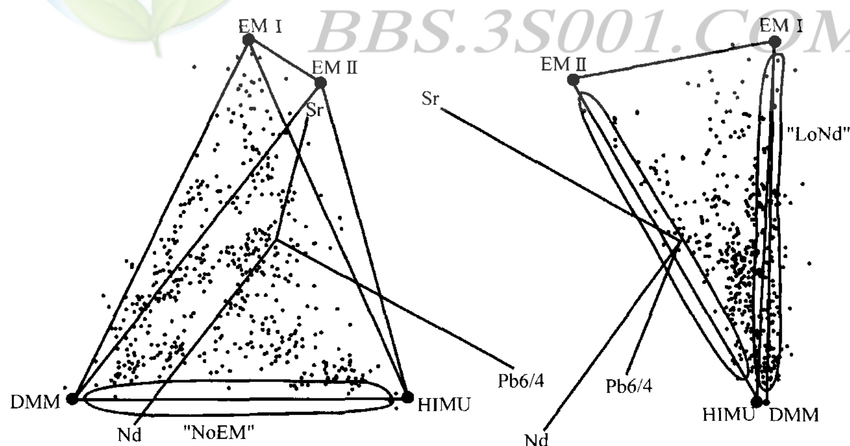


图 17-31　大洋火山岩中所见的地幔 4 个同位素组分混合关系在三维空间中构成的地幔四面体的两个视图

（据 Hart 等，1992，有修改）

地幔四面体下角的数据点的集中对所提出组分的真实性提供了证据，因此不仅仅是理论端员。这也由 LoNd 与 NoEM 排列的相交给出了例证，它对 HIMU 组分提供了强有力

的限制，表明此“纯端员”具有非常类似于已分析的来自 Mangaia 岛的最放射成因的 Pb。此结论由来自南大西洋与南太平洋广泛分离的 HIMU 岛成分间的紧密吻合得到了支持。相反，位于 EMⅠ和 EMⅡ端员成分上的样品的密度要低得多，并可能表明这些也是所采的富集过程最极端的产物，而不是在它们自己就是明显的地幔库（Barling 和 Goldstein，1990）。

当单个的洋岛样品在 Hart 等（1992）的三维图投点时，它们被看成是从接近 DMM 组分以扇形散开（图 17-32）。然而，Hart 等认为这种排列事实上不是集中在 DMM 上，而可能是在以前没有认识的位于 DMM 与 HIMU 之间的下地幔“Focus Zone”（FOZO）上。不巧的是，在洋岛排列的底座要确定这些趋势线是困难的，因为它们是可能容易与富集的（E-）MORB 相混淆的“非极端”成分。然而，区别于 MORB 库的普遍亏损组分的概念还存在一些困难。

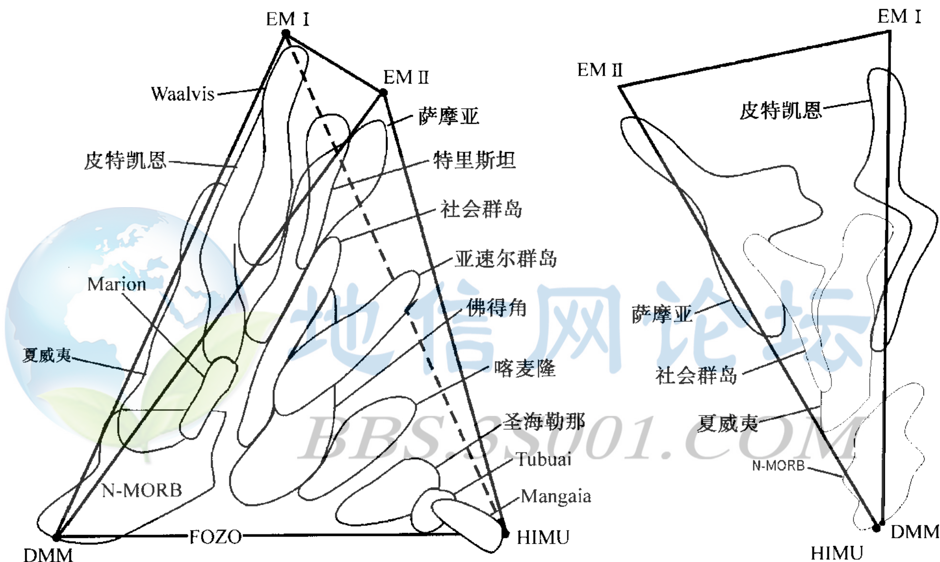


图 17-32　洋岛在三维空间的地幔四面体的两个投影中所见到的洋岛排列

（据 Hart 等，1992，有修改）

说明了在图左底从 FOZO 辐射开，对应于或者是 MORB 场或者是未知组分“FOZO”

困难之一是在单个岛群内详细的对同位素变化的空间与时间控制。我们可以喀麦隆线为例，它可能代表图 17-32 中向 DMM-HIMU 中点的最清楚趋势。这套数据中的大部分同位素变化是由 Principe 岛引起的。然而，Halliday 等（1988）研究表明在 Principe 熔岩中的 Pb 同位素变化与年龄和硅饱和度有关（图 17-33），其原因是发生于最上部地幔的混合过程（Halliday 等，1990；1992）。这样的过程将可能产生所观察到的排列不直接趋于亏损地幔端员的双曲线的同位素混合线。类似的地幔组分间的双曲混合线在夏威夷火山岩中由 Chen 和 Frey（1983）观察到了。

“FOZO”模式的另一困难涉及到在与富集库的二元混合中其进入的方式。为了解释这种混合的普遍性，最好是由下地幔来的地幔柱上升过程中的进入加以解释。然而，FO-ZO 的最基本的同位素特征是放射成因的 Nd 与非放射成因的 Sr。因此，如果我们排除该

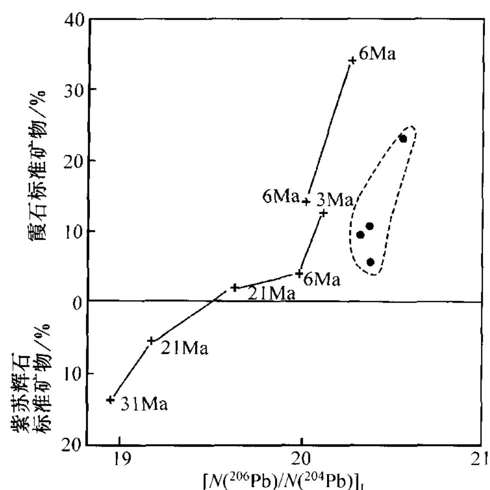


图 17-33　喀麦隆线 Principe 玄武岩的数据（据 Halliday 等，1988）

说明了 Pb 同位素比值与二氧化硅饱和度（霞石或紫苏辉石标准矿物的％数）间的相关性，喷出年龄以百万年表示；来自大洋-大陆边界的放射成因 Pb（实心圆）标出作为参考

作用中的 MORB 库，便面临着是一个大的不相容元素亏损的下地幔库。但这又与箱模式的结论是相反的，该模式表明只有一部分地幔是亏损的。

由 Hart 提供的最有力的论据之一是根据 OIB 中相关的亲石元素与稀有气体同位素系统学。他们认为在一些岛链中（如夏威夷、亚速尔和萨摩亚），氦同位素成分像 FOZO 带一样接近更原始的成分。因为原始氦来自下地幔或地核，他们认为 FOZO 的亲石元素特征也来自下地幔。然而，没有必要这样要求，因为稀有气体可与亲石的同位素系统解耦。由岩石圈再循环（EMⅠ、EMⅡ、HIMU）产生的地幔库在浅部地幔过程中被脱气并随后富集放射成因的氦。这种深地幔氦在富集地幔柱内上升，但原始氦分离通量也可向上逃出相同的地幔柱通道。在这种地幔柱中的亲石元素，我们看到了再循环地幔与上地幔组分间的两组分混合。然而，因为 MORB 库被严重脱气，氦的性质可能反映了原始和富集组分的两组分混合。

第五节　富集地幔组分的识别

自从 Hart 等（1986）的研究以来，主要努力一直放在识别所提出的地质学上的富集地幔组分，并解释它们怎样相互反应产生 OIB 源。更大程度上，争论在解释富集组分的交代富集模式（如 Hart 等，1986）和地壳再循环模式（如 Weaver，1991）间已经极端化了。

一、HIMU

一些作者提出 HIMU 代表着消减的海洋地壳（如 Chase，1981；Palacz 和 Saunders，1986；Staudigel 等，1991；Chauvel 等，1992；Hauri 等，1993）。该模式的巨大优点是将 HIMU 归结为已知的主要消减组分，但对于 U/Pb 富集机制还不清楚。

海水蚀变一直认为是增高海洋地壳中 U/Pb 比值的可能机制（Michard 和 Albarede，1985），但这也增高 Rb/Sr 比值产生比在 HIMU 组分中更高的锶。一种更好的模式是利用消减带中从下插板片中 Pb 相对于 U 的优先抽提（Weaver，1991）。Weaver 认为要产生 HIMU 的特征微量元素确实可在消减洋壳的脱水残余物产生，如果流体富集 Pb，但亏损 U。这要求铀以 U^{4+} 状态，限制可溶性 U^{6+} 络合物的形成。该模式由岛弧拉斑玄武岩中比 MORB 中低一个数量级的 U/Pb 比值得到了支持（Sun，1980）。铅从该板片中以流体相活化也可解释在与弧有关的“整合”方铅矿床中惊人程度的 Pb 同位素均一性。

消减板片 U/Pb 可能富集的另一个地点是大洋岩石圈。例如，Halliday 等（1990；1992）认为在喀麦隆线火山岩和其他大西洋岛中低 Pb-Pb 同位素排列最好由最近的海洋岩

石圈的强烈 U/Pb 富集加以解释。此过程不能直接产生 HIMU 岛中 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 之间陡得多的相关性。然而，在储存大约 1 Ga 后并与来自消减板片其他部分的较少放射成因 Pb 混合，这便代表产生 HIMU 组分的另外一种机制。Class 等（1993）认为一些地幔柱（如 90°东-凯尔盖朗与特里斯坦-Walvis）能经过就地放射成因 Pb 的增长并随后大洋岩石圈的拆沉进入到地幔柱源中。此模式依据观察到的沿 90°东洋脊 Pb 同位素比值与年龄间的相关性。然而，在 90°东相当放射成因的 Nd 和非放射成因的 Sr 非常不同于一般所认识的凯尔盖朗地幔柱成分（如 Weis 等，1993）。

与喀麦隆线的对比提出对 90°东数据的另外一种解释。两套岩石开始于裂开大陆边缘的上地幔柱的影响，随后在几十个百万年内经历了极端的就地放射成因 Pb 产生。因此，两套岩石来源于年轻富 U 岩石圈的条带状突出的残留珠，当地幔柱被圈闭在大陆边缘下时就产生了。现在几乎消耗掉了这种珠的证据（即使它继续演化）来自凯尔盖朗岛链和 Heard 岛岩浆返回到在凯尔盖朗高原所见的原始 Pb 同位素成分。

二、EMⅡ

EMII 作为消减的大陆物质几乎被普遍认同，因为此端员正位于亏损地幔与海洋沉积物间的混合线上。该模式进一步由萨摩亚熔岩中的橄榄岩包体得到证明（Hauri 等，1993）。这些包体的微量元素数据指示在萨摩亚地幔柱内富碳酸盐熔体的起源，并且包体的同位素成分因此作为 EMⅡ 地幔组分的指示。这些包体延伸 EMⅡ 排列直接进入海洋沉积物区，因此，此物质作为 EMⅡ 组分源的提供了排它性的情形。

三、EMⅠ

一些研究者认为 EMⅠ 也能归结为沉积物的再循环。例如，Weaver（1991）提出 EMⅡ 代表再循环深海洋底沉积物（与 EMⅡ 代表陆源沉积物相反）。然而，Hf 同位素证据与此模式相矛盾，并表明大陆岩石圈对 EMⅠ 是更有吸引力的组分。

另一方面，Woodhead 等（1993）近来解释来自大洋玻璃的氧同位素证据倾向于 EMⅠ 的沉积物来源。来自 Pitcairn 海山的玄武质玻璃的 Nd、Sr、Pb 同位素数据强烈地趋于 EMⅠ 端员，但氧同位素变化远远超出了大洋玻璃的正常范围（如图 17-34）。不幸的是，有许多途径通过海底过程扰动氧同位素比值而产生假的信号。然而，Woodhead 等认为这些过程中没有一个能解释这些数据，它最好是由地幔柱源本身中的同位素变化来解释。对此效应他们愿用的解释是通过消减作用海洋沉积物的再循环进入 EMⅠ 源。

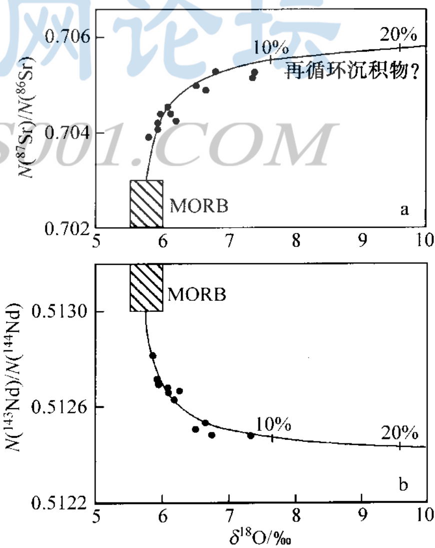


图 17-34 Pitcairn 水下玻璃的 $\delta^{18}O$ 对放射成因同位素图解

（据 Woodhead 等，1993）

a—Sr 同位素比值；b—Nd 同位素比值；地幔中可能的固态混合线拟合这些数据

因为氧在所有岩石中都是同丰富的，高达 10% 的沉积物必须进入到 EMⅠ 库以解释 Pitcairn 数据（图 17-34）。这种数量的同化才能充分完全覆盖像 Pb、Nd 和 Sr 这类亲石同位素系统的地幔同位素特征。然而，Pitcairn 玄武岩中的 Sr 同位素特征（大约 0.706）并不与消

减的海底沉积物成分（＞0.71）相一致。碳酸盐代表了这些数据的较好拟合（White，1993），但由于在很深的深度上它们的溶解又不能以消减作用进入地幔的现实组分。因此，这里所得的结论是如果氧同位素数据代表了真实地幔的特征，那么最好是由消减带上地幔楔热液流出来加以解释。

在交代岩石圈中 EMⅠ的起源是许多研究者愿采用的地球化学模式，但是对这种再循环物质的好的动力学机制直到现在还是缺少的。然而，Tatsumoto 和 Nakamura（1991）提出从克拉通边缘的大陆岩石圈的消减能解释此过程。因此，此机制将放到下面的综合模式中来解释富集地幔组分的形成。

四、地幔再循环的动力学模式

如果 EMⅠ、EMⅡ和 HIMU 分别归结为大陆岩石圈、大陆沉积物和海洋岩石圈，简单的板块构造模式能解释这些组分以两个结合对再循环更深部地幔：EMⅠ-HIMU 和 EMⅡ-HIMU。这是因为有两个已经认识的消减带环境型式，它们是由 Uyeda 和 Kanamori（1979）识别并由 Uyeda（1982）作了详尽描述。秘鲁型环境（图 17-35a）以跨弧-槽的压应力域为特征。这将引起海底沉积物从消减海洋板块的上边被刮去并堆积于弧前楔，而弧岩石圈的下边遭受构造侵蚀。相反，马里亚纳（Mariana）型（图 17-35b）以跨弧-槽的张应力域为特征。这引起槽底的下沉因此洋底沉积物被有效地消减，但弧岩石圈地幔的下部不出现构造侵蚀。

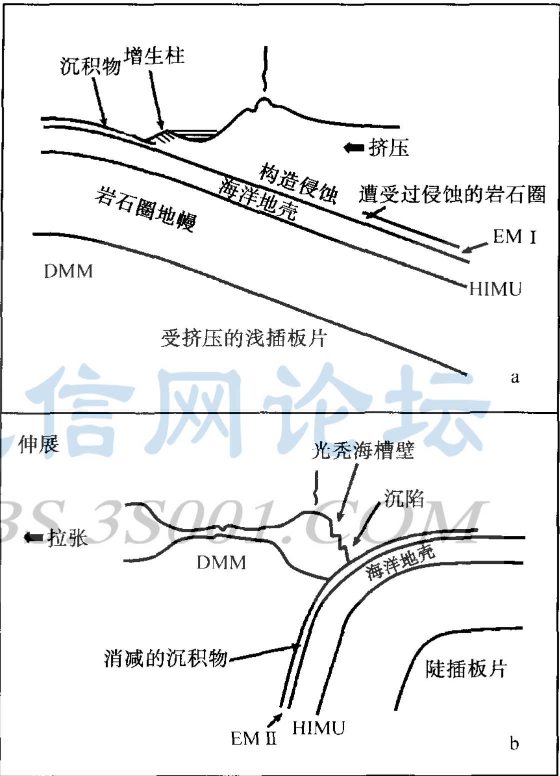


图 17-35　可产生富集地幔共轭对的消减带中两种不同构造体制示意图
（据 Uyeda，1982，有修改）
a—HIMU-EMⅠ；b—HIMU-EMⅡ

这两种类型的弧对地幔再循环有着非常不同的结果。挤压型将消减位于岩石圈地幔上的由海洋地壳组成的复合片。在大陆弧中，此岩石圈可由交代作用富集，因此在 OIB 源中产生 HIMU-EMⅠ结合对。另一方面，对于海洋弧，岩石圈将是年轻的（但可能富 U）。当与消减地壳相结合，这便能形成接近纯的 HIMU 组分。

显示净扩张的弧也必须分成两类。像小安的列斯群岛（具低的沉积物供给）北端这样的槽将消减光的大洋地壳，构成 HIMU 组分。像小安的列斯群岛（具大量沉积物供给）南端这样的槽将消减海洋地壳与大陆沉积物的复合片。这就能产生 OIB 源中 HIMU-EMⅡ结合对。这些消减过程的同位素证据将在下面的弧环境化学中讨论。

海洋地壳的消减，伴随着海沉积物或侵蚀的大陆岩石圈，可产生地幔中大范围的同位素结构。Hart（1984）认为进入软流圈的再循环产生了他观察到的环南半球大约恒定纬度

小环状的全球范围的 Pb 和 Sr 同位素异常。他称之为“Dupal”异常，因为其特征由 Dupre 和 Allegre（1983）在印度洋火山岩中首次描述。Dupal 异常的空间分布如图 17-36 以 Δ208/204 变化（$^{208}Pb/^{204}Pb$ 与北半球参考线的偏差）对纬度的形式所示。不仅南半球以具正的 Δ208/204 值的 Dupal 异常为特征，而且具有负 Δ208/204 的 HIMU 源在相同区域中也可见到。

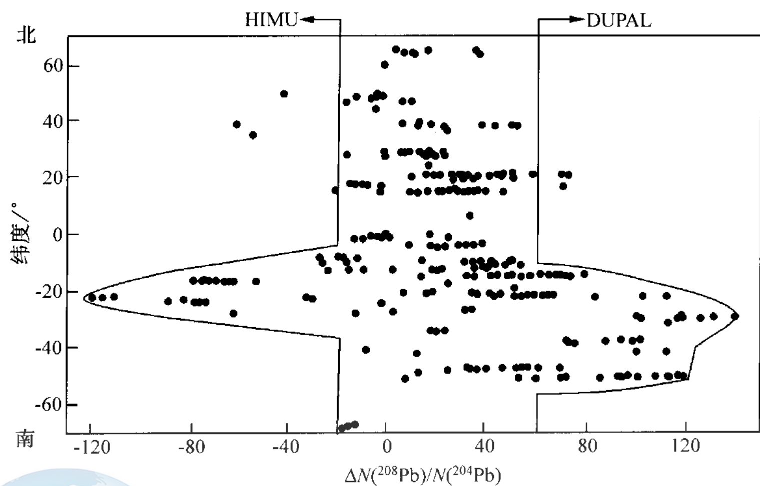


图 17-36 Δ $^{208}Pb/^{204}Pb$ 对纬度图解
（据 Hart，1988）
说明了 Dupal 及与之相关的 HIMU 组分的地理分布

Hart（1988）和 Castillo（1988）认为，这些异常的构形是深部地幔对流结构的指示。Staudigel 等（1991）进一步提出，像 Dupal 这类的大范围异常区域同位素特征可由来自一组破坏板块边缘的集中消减加以解释，如现在在东南亚所见的。

在 Pb 同位素图解中，经常将有关相关数据与北半球参考线（NHRL）对比，统计得到的此参考线方程及相关数据与此线的百分偏差为

$$^{207}Pb/^{204}Pb = 0.1084(^{206}Pb/^{204}Pb) + 13.491 \quad (17-3)$$

$$^{208}Pb/^{204}Pb = 1.209(^{206}Pb/^{204}Pb) + 15.267 \quad (17-4)$$

$$\Delta\, ^{207}Pb/^{204}Pb = [(^{207}Pb/^{204}Pb)_{DS} - (^{207}Pb/^{204}Pb)_{NHRL}] \times 100 \quad (17-5)$$

$$\Delta\, ^{208}Pb/^{204}Pb = [(^{208}Pb/^{204}Pb)_{DS} - (^{208}Pb/^{204}Pb)_{NHRL}] \times 100 \quad (17-6)$$

第六节　岛弧与地幔演化

对于了解地幔演化岛弧是关键，因为它们代表着各类型地壳物质可能返回到深部地幔的地点。岛弧岩浆作用可允许我们取样此过程中再循环的这类物质。Dewey（1980）展示了火山前峰建立于下降板片上的大约 100km 处，无论消减角度多大。这表明，由压力引发的板片脱水对岛弧岩浆作用的发生起作支配作用。然而，岛弧玄武岩（IAB）的岩石学排除了它们由消减洋壳熔融的成因（因为这将要求近 100％的熔融）。因此，它们必定主

要由位于消减带上的“地幔楔”的熔融产生（Wyllie，1984）。所以，解释岛弧玄武岩的中心问题是识别什么样的特征来自板片（和消减沉积物）及什么样的特征来自上覆地幔楔。

岛弧玄武岩相对于 MORB 具有高的$^{87}Sr/^{86}Sr$。然而，这些差别的成因只有借助其他同位素证据才可识别。Hawkesworth 等（1977）对来自斯科夏海（南三明治岛）的岛弧和弧后拉斑玄武岩将 Sr 和 Nd 同位素证据相结合作了首次研究。弧后物质的分析提供了控制条件，因为它取了可能类似于地幔楔的地幔段，而没有任何板片成分。

Hawkesworth 等发现岛弧与弧后样品两者具一致的$^{143}Nd/^{144}Nd$，与 MORB 相重叠。然而，岛弧样品具明显高的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值（图 17-37），它不能由暴露于空气的风化来解释。Hawkesworth 等提出岛弧玄武岩增高的 Sr 同位素比值由海水或海洋沉积物消减的^{87}Sr的产物参与所致。提出的可能过程是蚀变或消减的海洋地壳直接的部分熔融，或者是地幔楔与来自洋壳元素的交代污染。现在对于斯科夏弧一般认为后一模式是正确的（Pearce，1983）。

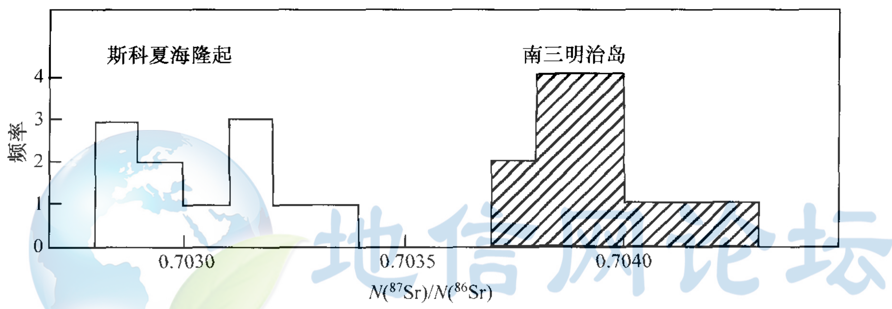


图 17-37　南三明治岛弧与斯科夏海隆（弧后）玄武岩的 Sr 同位素比值直方图
（据 Hawkesworth 等，1977）

斯科夏弧提供了具亏损化学的弧中板片来源组分作用的实例。然而，具较少亏损化学的弧中，来自板片和地幔楔的组分贡献要分辨是更困难的。小安的列斯（加勒比海）为具有更富集特征弧的行为提供了一个好的证明，因为弧化学沿其长度变化。这可有助于解决富集组分的起源。

格林纳达火山岩在$^{87}Sr/^{86}Sr$ 和$^{143}Nd/^{144}Nd$ 上都显示了变化，形成类似于 Hawkesworth 等（1979a）从亚速尔群岛的圣米盖尔所观察到的那种范围，但进一步偏向主地幔相关线的右边（图 17-38）。据此平行排列，Hawkesworth 等（1979b）将格林纳达的数据归结为具有沿地幔排列的 Nd 和 Sr 同位素成分范围的不均一地幔楔被来自板片的 Sr 污染。然而，不清楚的是为什么该大洋岩石圈显示出如此大的不均一性，因为地幔柱不能渗入消减带之上。也就有必要像由 Morris 和 Hart（1983）对阿留申弧提出的那样，提出此处的地幔楔恰巧含有一富集“李子”。

在小安的列斯群岛内的其他岛的同位素调查（Davidson，1983）揭示出位于该弧北端的 St. Kitts 具类似于 MORB 的非常小范围的同位素成分；而弧中部的 Martinique 具极端的大范围同位素成分（图 17-39）。如果此变化继承于地幔楔，那么意味着在几千米的尺度上的总体不均一性。Davison 最初将此变化归结为消减沉积物与幔源的污染。然而，更

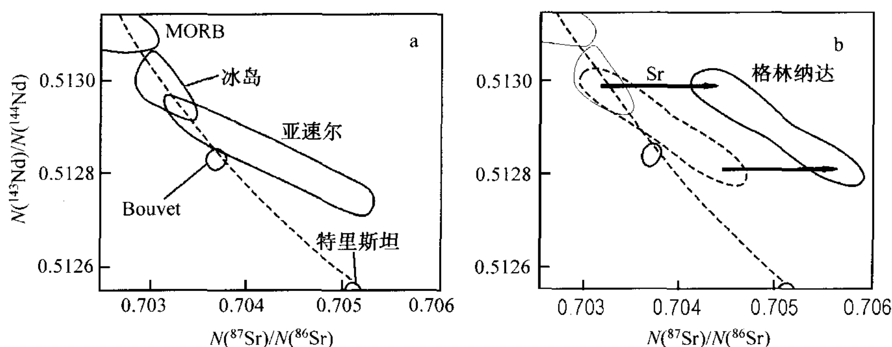


图 17-38　Sr-Nd 同位素系统的对比

（据 Hawkesworth 等，1979b）

a—亚速尔群岛；b—格林纳达；说明可能来自富集地幔源

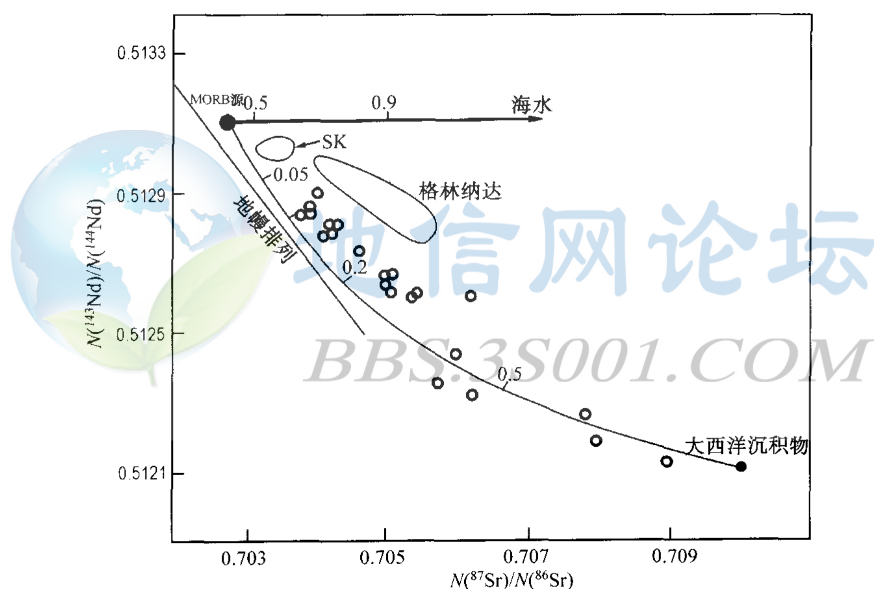


图 17-39　与圣 Kitts（SK）相比 Martinique 熔岩（空心圆）在 Sr-Nd 同位素图上的极端同位素变化

（据 Davidson，1983）

混合线模拟被沉积物或海水混染的效应

详细的地球化学研究（Davidson，1987）揭示出在 Martinique 熔岩中在 Sr 同位素比值与氧同位素比值 SiO_2 含量间的正相关性。这些是在弧地壳中上升岩浆地壳污染的指示，接近 Martinique 的该弧中部地区是最厚的。然而，它们可用来排除 Martinique 数据来作为地幔的岩浆成因考虑。

White 和 Dupre（1986）给出了小安的列斯弧全长的代表性样品的 Pb 同位素数据，表明它们一般处于 MORB 与沉积成分之间。现没有证据表明这些特征来自弧地壳中的岩浆

污染。例如，格林纳达熔岩中沉积物捕虏体实际上具非放射成因的 Pb，继承了西部较早的弧的位置，位于消减的 Farallon 板块之上。相反，现今弧前的大西洋底沉积物具放射成因的特征。

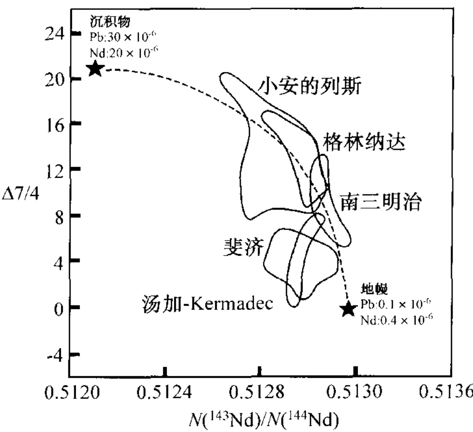


图 17-40 依据 Pb 和 Nd 同位素系统估计小安的列斯火山岩中的沉积物-软流圈混合模式（据 Ellam 和 Hawkesworth，1988）
Δ7/4 指的是 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值与“北半球参考线”的偏差

White 和 Dupre 发现在大西洋底沉积物的 Pb 同位素比值中在小安的列斯消减带前向南一般增加，可能反映了由 Orinoco 河携带的沉积物到了弧南端的海底。这种趋势与小安的列斯火山岩的成分相匹配，表明了在弧岩浆中消减沉积物组分的存在。此模式得到了该火山岩中 Pb 与 Nd 同位素数据协同变化的支持（图 17-40）。MORB 源与平均的大西洋沉积物间的二元混合能解释观察到的小安的列斯岩浆的 Pb-Nd 同位素系统学，避免了要求引入富集地幔楔（Ellam 和 Hawkesworth，1988）。

稀土元素浓度数据可为此模式提出一个问题，因为在一些弧火山岩中轻稀土富集可能太大以致不能由 MORB 源与消减沉积物间的简单混合加以解释（Hawkesworth 等，1991）。此问题在 Ce/Yb（等于 REE 配分斜率）对 Sr 同位素比值图上如图 17-41 所示。来自格林纳达、桑达弧及南意大利的 Aeolian 弧 LREE 富集的玄武岩和安山岩离开亏损弧与由“后太古代平均页岩”（PAAS）代表了典型沉积物间混合线。然而，White 和 Dupre（1986）认为沉积物进入弧岩浆成因中的铅同位素证据具结论性，以致它压抑了这些微量元素问题。假设以此限制，非常陡的 REE 分布型式必定代

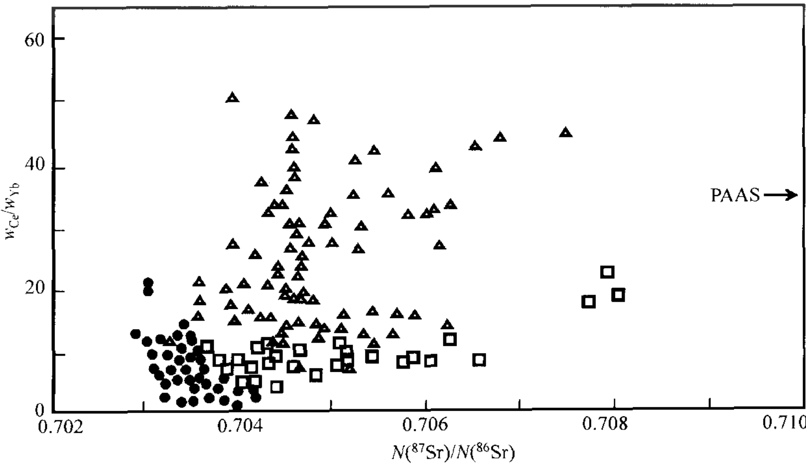


图 17-41 岛弧玄武岩与安山岩的 Ce/Yb 比值对 Sr 同位素比值图解
（据 Hawkesworth 等，1991）
● 正常弧火山岩；△ LREE 富集者；□ 岩浆上升过程中受到污染的 Martinique 熔岩；PAAS—后太古代平均页岩，是典型的沉积组分

表熔融过程的某些特征。例如，在残余石榴子石相存在时，沉积物的部分熔融可增高熔体中的轻稀土丰度而降低其重稀土。

大多数研究者同意在 IAB 成因中对于沉积物进入，Pb 同位素证据是最关键的。例如，Ben Othman 等（1989）观察到了弧前西桑达弧与洋底沉积物间理想匹配的 Pb 同位素系统学（图 17-42）。因为弧火山的 Pb 含量比典型沉积物接近低一个数量级，沉积物的特征不可能本身由弧火山岩的侵蚀控制。因此，最可能的是应用反相关关系：弧火山岩的铅由消减沉积物控制。进一步的证据由 McDermott 等（1993）提供，他们观察到沿北吕宋岛弧（菲律宾）的 Pb 同位素变化与在槽前南来自中国海沉积物岩心的成分相关。

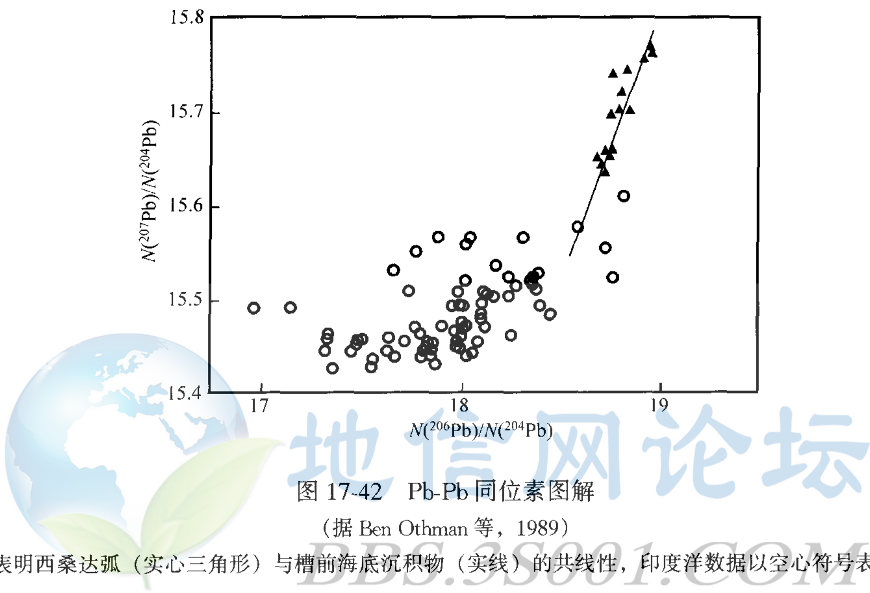


图 17-42　Pb-Pb 同位素图解

（据 Ben Othman 等，1989）

表明西桑达弧（实心三角形）与槽前海底沉积物（实线）的共线性，印度洋数据以空心符号表示

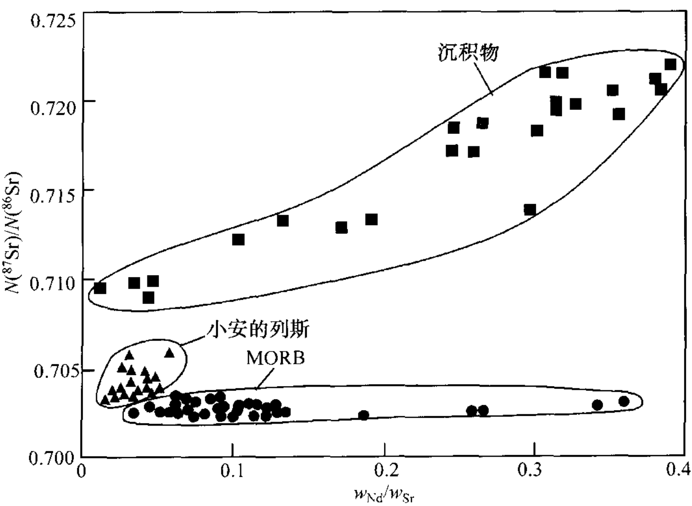


图 17-43　Sr 同位素比值对 Nd/Sr 比值图解

（据 White 和 Dupre，1986）

说明地幔-沉积物两组分混合模式不适合解释小安的列斯熔岩的高 Sr 含量（低 Nd/Sr 比值）

当我们也考虑小安的列斯火山岩中的不相容微量元素丰度时，弧岩浆作用分解为两组分模式。当我们与MORB比较，这些弧火山岩具低场强大离子亲石元素（LILE）（像Sr一类的）相对于高场强元素（HFSE）（如稀土）是富集的（图17-43）。然而，通过扩展此模式包括弧岩浆成因中三组分的混合（White和Dupre，1986；Ellam和Hawkesworth，1988）有可能解释这些数据。这涉及到IAB亏损地幔源被消减沉积物部分熔体、LILE富集的板片来源流体的污染。



第十八章　大陆岩石的同位素地球化学

大洋火山岩，通过薄而年轻的岩石圈喷发出来，代表了软流圈与深部地幔上的窗口。相反，大陆玄武岩和地幔包体，通过厚而老的岩石圈就位，可告诉我们有关地球内部的浅部富集过程。同位素数据对此研究代表了一种有力的工具，因为它们有测定地质事件年龄的能力及作为混合过程示踪剂的有效性。

不幸的是，大陆火成岩解释起来更困难。这是因为它们能从三个可能源区获得富集元素与同位素特征：地幔柱、大陆岩石圈及地壳。30 年来地球化学的主题一直致力于在大陆火山岩与深成岩中从彼此间解出这些组分。已经取得了很大进展，但大量的变量趋于使每一种解成为独特的实例；或者像 Read（1948）提出的存在着“花岗岩和花岗岩”。这就使得对大陆岩浆研究的普适性方法变得困难，并迫使我们当试图解释下面的原理时，采用事件研究法。

地幔包体提供了更直接采样大陆岩石圈的手段。它们的结构提供了固态源的证据，而最常见类型的橄榄岩（二辉橄榄岩）岩石学易于区别于地壳捕虏体。因此，在这一章中我们首先由地幔包体研究岩石圈地幔，然后检查地壳污染过程，最后看一些大陆火成岩演化与成因研究中的典型实例。

第一节　地幔包体

大陆岩石圈由其非对流与刚性态而区别于下伏的软流圈。因此，它被 Jordan（1975，1978）称之为“构造圈”。Jordan 从地震与热流证据认为这种构造圈在地盾区下为 200～300 km 厚。从石榴子石中金刚石包体的证据表明在太古宙中具类似的大陆岩石圈厚度。

许多大陆区碱性岩浆、金伯利岩和碳酸岩将橄榄岩包体带上来。根据它们的矿物化学，这些必定是地幔而不是地壳的样品。Maaloe 和 Aoki（1977）大量分析了的这类包体并试图估计上地幔总体成分。他们认识到了来源于元古宙和年轻岩石圈的尖晶石二辉橄榄岩与来自太古宙克拉通的石榴子石二辉橄榄岩间的成分差别。两类包体都具 MgO 含量重叠的范围，但（太古宙）石榴子石橄榄岩具显著低的 FeO 含量。

世界上典型的地幔包体岩套来自南非，在那里它们是金刚石矿的副产品。从此可观察到两个主要的构造类型：粒状和被剪切状。Hart（1983）提出前者是岩石圈的取样，而后者更常见于绕 Kaapvaal 克拉通边缘来自于对流软流圈。对于粒状型，Hart 将表现明显或“形式上”的交代作用（由含水或其他外来矿物指示出）与正常石榴子石橄榄岩进一步划分出来。后者来自位于北 Lesotho 和 Bultfontein（因此称为 NLB 型）的 Kaapvaal 克拉通中心，被认为是岩石圈地幔的典型样品。

考虑到尖晶石和石榴子石橄榄岩不同 FeO 含量，已经提出了各种解释。然而，最满意的是由 Richter（1988）提出的。他提出石榴子石橄榄岩是太古宙科马提岩抽提后的残

余，并且与此过程相伴的高程度熔融引起 FeO 亏损。相对于富集地幔，反过来这又降低了残余相的密度并容许它作为大陆岩石圈。该物质达到足够的厚度（>150 km），在其底部发生金刚石结晶。相反，元古宙岩石圈仅仅通过上地幔的传导冷却得到稳定（在较热的太古代地幔不可能的机制）。这种上地幔可以是玄武岩抽提后的残留或者熔体抽提后根本就不亏损，因此它具较高的 FeO 和其他富集组分。以此方式形成的岩石圈的厚度并不足够使金刚石稳定。而它的高密度使得它易于在岩石圈的造山带缩短过程中从底部拆沉。

上面描述的石榴子石与尖晶石橄榄岩包体间的主要元素成分差别与同位素差别相平行。图 18-1 表示了两组的 Sr 和 Nd 同位素数据（Hawkesworth 等，1990a），它们形成相当明显的两个区域。尖晶石橄榄岩数据主要来自于分离出的单斜辉石（Cpx），但石榴子石橄榄岩数据是依据分离出的矿物与全岩分析的结合。后者具较低的可靠性，因为它们易于受到寄主岩浆污染的影响（在石榴子石橄榄岩中通常是金伯利岩）。

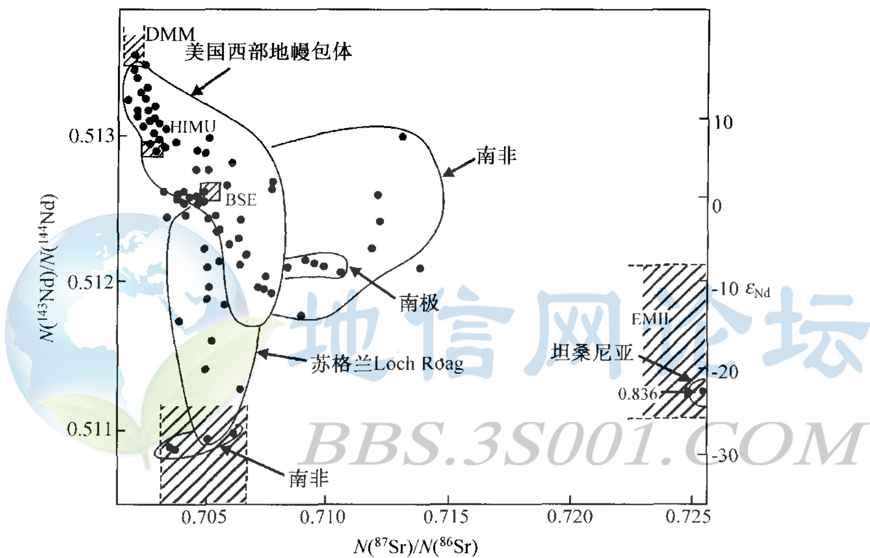


图 18-1　Nd 对 Sr 同位素图

（据 Menzies，1989）

说明相对于 OIB 源中识别出的富集地幔组分，来自不同省的包体成分分布范围

Menzies（1989）解释地幔包体采用了由 Zindler 和 Hart（1986）提出的对 OIB 源所依据的 DMM、EMⅠ和 EMⅡ端员的术语。他没有提出形成这类岩石圈“域”的过程必须与形成 OIB 端员的相同，但这样一种术语的使用可能意味着有成因上的关系。Zindler 和 Hart 确实提出 HIMU 与 EMⅠ组分（构成 LoNd 排列）来自再循环的地幔岩石圈。然而，对任何给定的岩石圈段 EMⅠ组分并不必要含有直接的关系。并且，这样的一种模式对 OIB 源的 EMⅡ组分并没有拟合好，被广泛归结为沉积物消减。

地幔交代作用

尖晶石橄榄岩数据在图 18-2 中一般相对于全球是亏损的。因此，它们较好地代表着上地幔的正常样品。然而，石榴子石橄榄岩，尽管它们被解释为科马提岩抽提的残余，但它们一般位于相对于全球的富集象限。这就要求次生富集过程，它不可能是由于包体与金

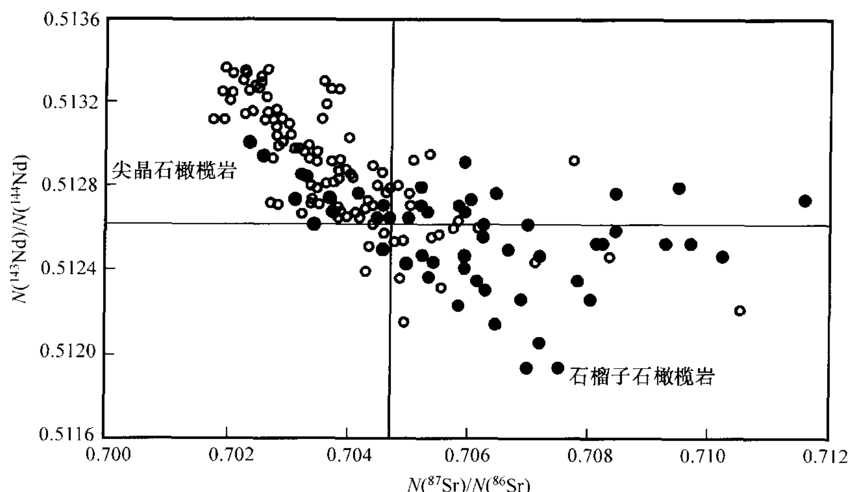


图 18-2　Nd 对 Sr 同位素图

（据 Hawkesworth 等，1990a）

说明了尖晶石橄榄岩（空心圆）与石榴子石橄榄岩（实心圆）大体上明显不同的成分区

伯利岩液相的反应，因为金伯利岩具比包体更亏损的同位素成分。

地幔富集或者由硅酸盐熔体或者由含水或含碳流体引起的。严格意义上，只有后者是交代作用的实例（Menzies 和 Hwkesworth，1987）。但一般情况下，地幔富集或多或少地被认为是地幔交代作用的同义词。一些石榴子石橄榄岩包体表现出富集过程的化学证据，但没有该过程的岩相学证据。这种现象被 Dawson（1984）称为“冷”交代作用，以区别于“显著”交代作用（由于交代结构或新含水相的发展，在岩相学上可识别）。后者等同于 Hart（1983）的“形式”交代作用。

由于已经确立了产生橄榄岩包体中所观察到的同位素特征的地幔交代作用的重要性，另一个重要问题是这个过程发生的时间。

Kramers（1979）分析了几个白垩纪金伯利岩岩管中金刚石中硫化物包体（并且也有来自榴辉岩和橄榄岩包体中的单斜辉石）的 Pb 同位素成分。包体与单斜辉石两者的数据都紧位于 2.5 Ga 的等时线上（图 18-3），表明金刚石和包体是同成因的，并且自太古宙以来矿物学上的不均一性被保存下来。特别地，金刚石非常的非放射成因的成分，它产生超过 2 Ga 的 Pb 模式年龄，很难用任何近代的交代事件加以解释。相反，在“富集橄榄岩”和单斜辉石巨晶中的 Pb 同位素成分被解释为是非常近期的扰动证据。

Menzies 和 Murthy（1980）分析了来自南非金伯利岩岩管含云母石榴子石二辉橄榄岩包体中的透辉石的 Sr 和 Nd 同位素成分。在 Sr-Nd 同位素图上，透辉石显示了强烈的反相关关系（图 18-4）。Menzies 和 Murthy 将此归结为地幔总体上的不均一性，被金伯利岩岩浆随机取样。他们提出这些特征由古代交代事件产生，可能与上涌地幔柱有关，它引起岩石圈地幔的 LIL 元素富集。

Hawkesworth 等（1983）从 Nd 同位素数据估计由 Menzies 和 Murthy 假定的古富集事件可能发生于 1～4 Ga 前。然而，所分析透辉石（并且实际上任何地幔透辉石）的 Rb/Sr

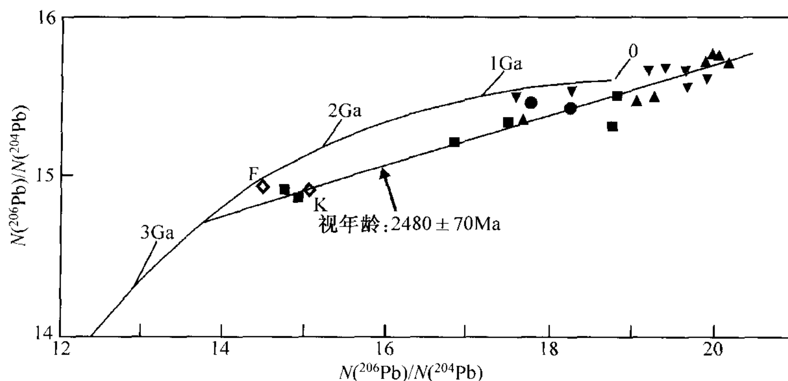


图 18-3　南非金伯利岩中包体的 Pb-Pb 等时线图解

（据 Kramers，1979）

空心符号为金刚石中的硫化物包体（F 为 Finsch 矿山、K 为金伯利）；实心符号为橄榄岩与单斜辉石巨晶中的单斜辉石（不同符号代表不同矿山）

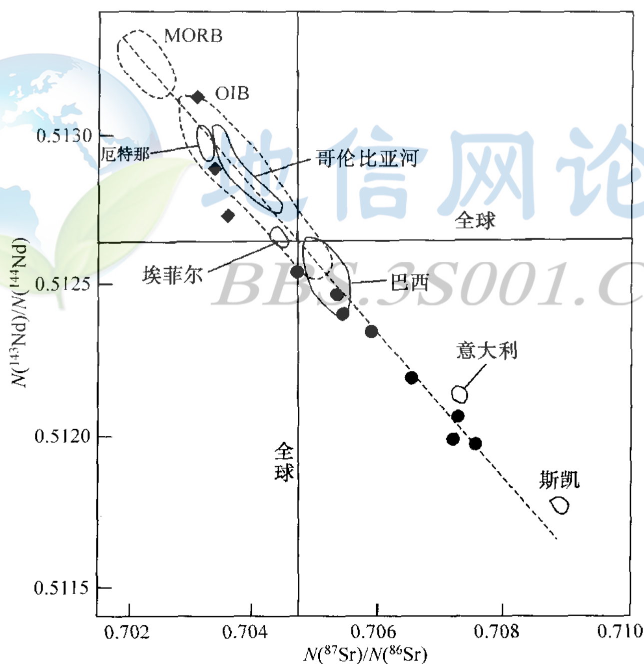


图 18-4　南非金伯利岩中包体的透辉石 Nd 对 Sr 同位素比值图解

（据 Menzies 和 Murthy，1980）

相通对于大洋玄武岩地幔排列的金伯利岩中的包体（实心圆），实心菱形为橄榄岩全岩

比值太低以致不能“支持”它们所观察到的$^{87}Sr/^{86}Sr$成分（即在要求的时间内由就地^{87}Rb的衰变产生所要求的额外^{87}Sr量），如图 18-5 所示。增高的 Sr 同位素比值也不能由与金伯利岩岩浆的污染产生，因为后者具非放射成因的^{87}Sr。因此，Hawkesworth 等认为透辉石必定在近代事件中结晶，推测是在由古交代事件产生的富集地幔的次生交代作用期间。

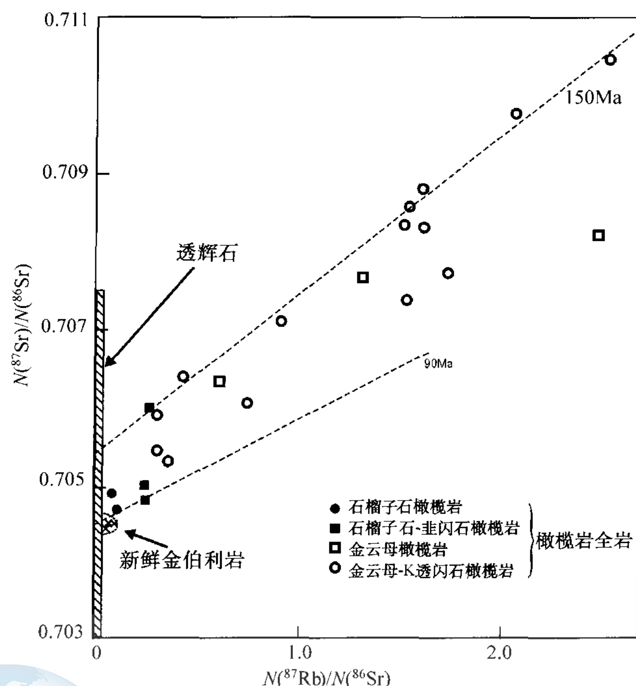


图 18-5 南非金伯利岩中包体的 Rb-Sr 等时线图

（据 Hawkes worth 等，1983）

说明了相对于金伯利岩主体（叉号）与不同岩性的包体、透辉石分布区（斜线）

Hawkesworth 等（1983；1990b）在 Rb-Sr 等时线图上（图 18-5）观察到（无石榴子石）含金云母和含钾透闪石包体的全岩数据具线性排列。他们将这种排列归结为大约 150 Ma 前的交代事件，可能与 Karoo 事件相关。此年龄得到了来自 Kimberley 的橄榄岩岩性的全岩 Pb-Pb 数据的支持，它得到 200±150 Ma 的年龄（Hawkesworth 等，1990b）。不幸的是，由于在交代作用中全岩样品的开放系统性质，交代作用的时间没有比这更精确的其他方法来加以识别。类似地，矿物等时线不能确定交代作用的时间，因为它们在与金伯利岩就位的相关热事件中是开放的。例如，来自 Bultfontein 橄榄岩的一套金云母得到年龄为 84 Ma 的良好拟合的 Rb-Sr 矿物等时线（Kramers 等，1983），它接近由 U-Pb 数据测定的 90Ma 的定位年龄。

当这些包体的全岩 Pb 同位素数据对 Sr 数据作图时（图 18-6a），它们构成了一条不能由与金伯利岩寄主岩混合来加以解释的负相关性。因此，Hawkesworth 等将这些数据归结为假定的 150Ma 事件中金云母的交代作用。这预期产生高 Rb/Sr 但低 U/Pb 的源，并被认为是可识别浅部地幔富集过程的特征地球化学标志。Hawkesworth 等（1990b）认为图 18-6a 中的趋势与由一些大陆溢流玄武岩构成的区相匹配（图 18-6b），但不像大多数海洋玄武岩（除 Walvis 洋脊外）。因此，这些溢流玄武岩可能具岩石圈源。然而，这些趋势可能是由贫 U 和 Rb 的下地壳岩浆污染产生。

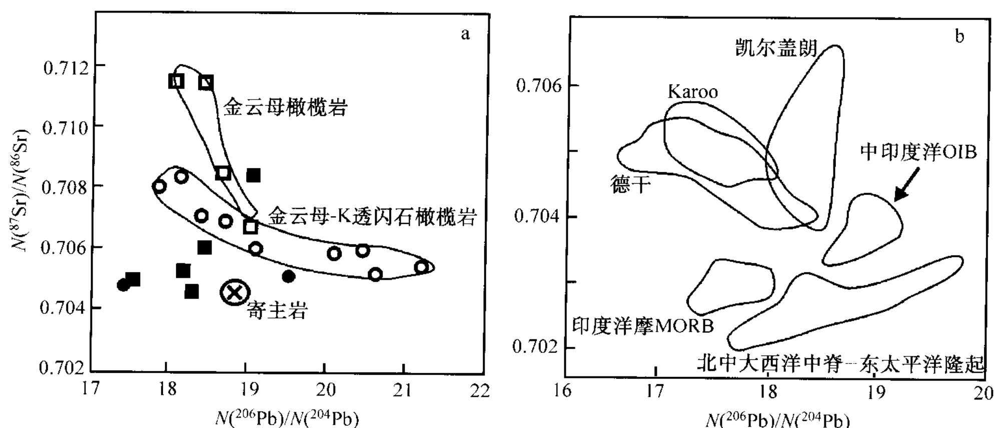


图 18-6　Sr 对 Pb 同位素数据图解

（据 Hawkes worth 等，1990b）

a—南非金伯利地区橄榄石包体全岩样品，符号与图 18-5 相同；b—大陆溢流玄武岩省与大洋火山岩分布区

第二节　地 壳 污 染

许多大陆火成岩具富集化学与同位素特征。关键问题是究竟这些特征是继承于地幔还是地壳。原理上，同位素方法是解决此问题的理想工具，因为他们并不受到在上升和就位中影响大多数岩浆的结晶分馏过程扰动。然而，出现于地幔柱或岩石圈地幔源中的高程度富集可产生类似于地壳的特征。因此，一直认为（如 Thirlwall 和 Jones，1983；Hawkesworth 等，1984）地幔和地壳源不能简单地根据每个组分具独特区的“同位素判别图”来加以区分。确实，地壳或地幔对岩浆作用的贡献必须通过观察像岩浆混合或地壳同化这类过程的产物。

哲学上，人们能用两种方式检查污染过程：预测模式（如 DePaolo，1981a）或反演技术（如 Mantovani 和 Hawkesworth，1990）。前者，我们设定条件而后检查结果。后者，我们检验产物并试图重建初始条件。预测模式适合于两组分混合过程，如单批次岩浆与围岩同化递进污染。此类模式的一些实例将在下面检验。相反，火山熔岩堆可能含有多组分混合。这些过程要利用预测模式检验是更困难的，因为可能的混合状况过多。因此，用反演法模拟这类岩套更为有效，要记住的是预测模式是针对单一岩浆批次发展起来的。

一、两组分混合模式

最简单形式，幔源岩浆被大陆地壳的污染可被看作两组分混合的过程。然而，岩浆-地壳混合过程通常具大于 1 的自由度（如组分与混合组分的比例）。因此，适当地评估混合关系对此问题通常有必要应用两个或更多的测量变量。这些变量通常是同位素比值、元素比值和元素丰度。借助于同位素地质学，符合逻辑的是通过检查同位素示踪剂的行为作为相同元素的元素浓度的函数来开始。因此，我们首先研究初始 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与 Sr 浓度的函数关系。

与具不同同位素和元素成分的组分混合在$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值对 Sr 浓度图上产生双曲线（图 18-7（a））。理想地，Sr 同位素初始比值应对^{86}Sr丰度作图，因为总的锶浓度由^{87}Sr的变化而稍变动。对古老岩石尤其是这样，在那里为了获得初始比值要作年龄校正。然而，因 Rb 衰变常数很低，^{88}Sr组成了大多数岩石中的全部锶。因此，^{86}Sr的丰度可以总锶近似不会引入明显误差。

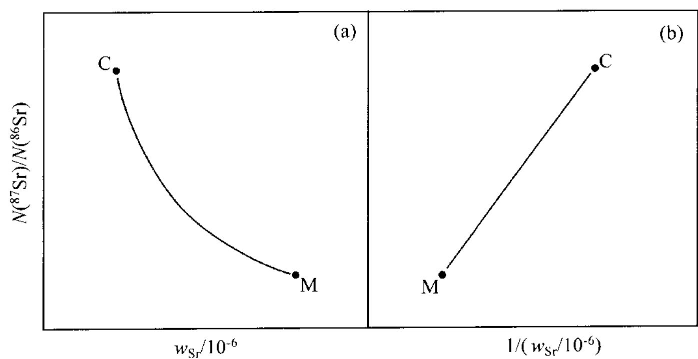


图 18-7　Sr 同位素比值对 Sr 浓度（a）与 1/Sr（b）图上两组分混合示意图
（据 Dickin，1995）
C—地壳端员；M—幔源端员

对具共同分母的两个比值的双变量图必定产生线性混合线。因此，图 18-7（a）的混合双曲线通过初始$^{87}Sr/^{86}Sr$对 1/Sr（大约等于$1/^{86}Sr$）作图可转换成直线（图 18-7（b））。Briquet 和 Lancelot（1979）使用此格式在一“选择性污染”模式中检验污染与分馏过程（图 18-8），它设想了在初始基性岩浆与假定的来自地壳的富 Sr 抽提物间两组分的混合。随着混合过程的进行，当它演化到英安岩然后到安山岩成分时，斜长石分馏可引起岩浆的 Sr 含量下降（图 18-8a）。如果这种污染和分馏步伐继续重复，然而将产生图 18-8b 中所见到的效应。如果步伐变得非常小，结果是同时分馏与污染（图 18-8c）。然而，Briquet 和 Lancelot 的“选择性”模式对岩浆污染可能并不是最切实际的，因为 Nd 同位素证据表明大多数污染是地壳熔体（如 Thirwall 和 Jones，1983）。

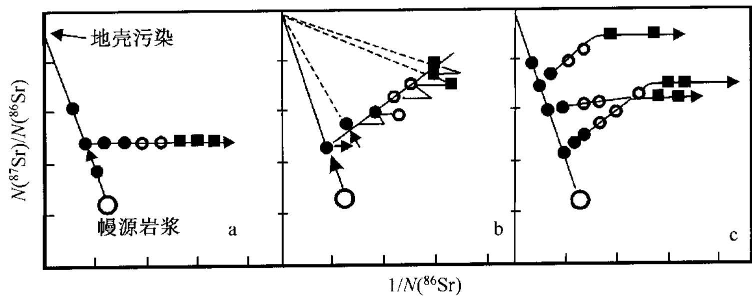


图 18-8　在 Sr 同位素比值对 1/Sr 图上岩浆选择性 Sr 污染与分馏的示意模式
（据 Briquet 和 Lancelot，1979）
a—分馏后的污染；b—顺序污染与分馏事件；c—污染与分馏同时发生，最后只发生分馏

地壳熔融和同化是一种内热过程。如果岩浆位于或低于液相线它仅能获得热由自身经历分离结晶来驱动熔融。因此，我们可预期这两个过程耦合成 DePaolo 所称的“同化分离结晶”（AFC）机制。在此模式中，混合轨迹上的分馏效应将取决于同化与分馏结晶的相对重要性，也取决于此时的晶-液间分配系数（D）。图 18-9 表示了在固定同化与结晶（M_c）比值，同化（M_a）相对于原始岩浆（M_m）增大分数对于不同 D^{Sr} 计算出的混合线。（相对于同化较小量的分馏将引起与简单混合线的较小偏离；较大量的分馏将引起更大的偏离。）当斜长石加入结晶组合中，这将在 D^{Sr} 值上具非常强烈的影响，将锶从不相容元素（$D^{Sr}<<1$）变为结晶相物质中的相容元素（$D^{Sr}>1$）。这可引起岩浆在它的演化过程中沿粗虚曲线变化。

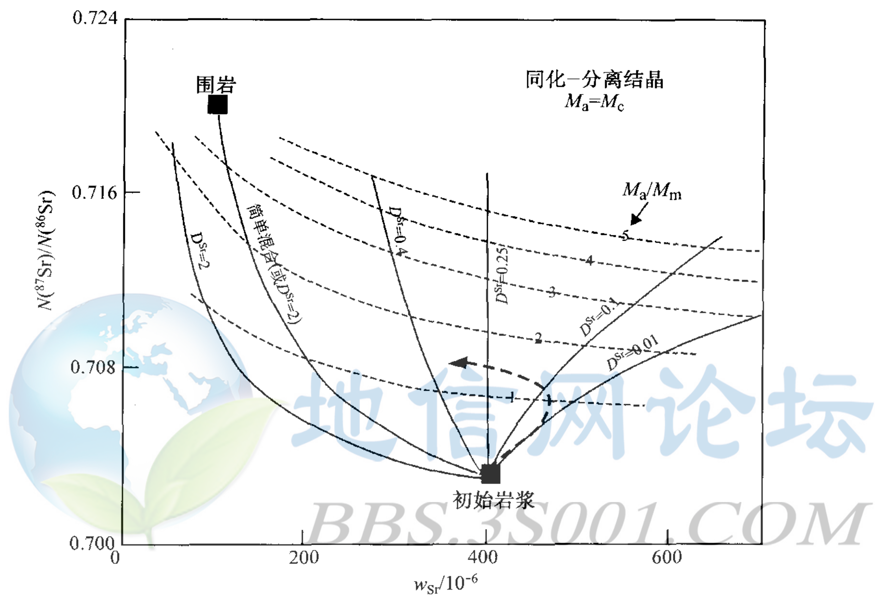


图 18-9　在 Sr 同位素比值对 Sr 浓度图上岩浆化学上不同量的同化与分馏结晶效应

（据 DePaolo，1981a）

Sr 对 Nd 同位素图是评估地壳污染模式的有力工具。DePaolo 和 Wasserburg（1979a）证明在此图上简单的两组分混合产生其轨迹取决于两端员中相对 Sr/Nd 浓度比值的双曲线（图 18-10）。特别两端员 Sr/Nd 比值相同时，混合线为直线。当地幔来源组分具较高的 Sr/Nd 比值，Nd 成分比 Sr 更易于被污染影响，产生向上的凸曲线。当幔组分比地壳端员更基性这就是正常的情形（其 Sr 含量在它以前历史中由斜长石的分馏而降低）。然而，由非常富斜长石的地壳污染产生上凹曲线（图 18-10）。

二、岩浆套的反演模拟

上述模拟考虑的是在同化和/或分馏过程中单一岩浆批次的演化。然而，一套分析的熔岩可能代表着污染前达到不同分异程度的岩浆批次（并因此具不同的微量元素含量）。正像不同的双变量图可用于模拟单一岩浆的渐进污染，相同变量的图也可用于检验岩浆套的演化。苏格兰西北的第三纪火山岩省有两个理由代表了检验某些这类过程的良好天然

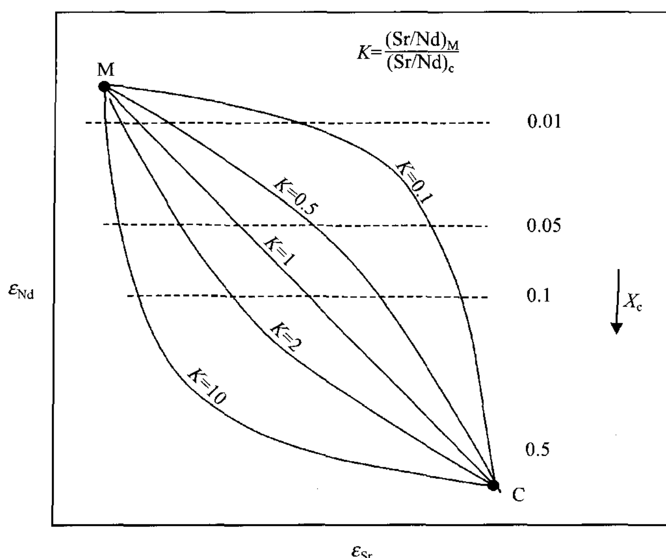


图 18-10　在 Nd 对 Sr 同位素比值图上两组分混合示意图

（据 DePaolo 和 Wasserbury，1979a）

以 ε 表示，M 和 C 分别代表地幔与地壳端员，X_c 在岩浆产物中地壳组分的分数；

K 为幔源相对于地壳端员的 Sr/Nd 比值，正常情况下 K 应在 2～10 之间

“实验室”。第一，由于岩浆的贫挥发分性质，岩浆－地壳反应相当强烈。这阻止它们迅速穿过地壳。第二，地幔与地壳端员间的同位素对比得到了很好的发展，因为老的岩石圈地幔由较早的岩浆作用在第三纪火山岩中心下已经被熔掉了。

Sr 同位素比值和 Sr 浓度的协变实例是由苏格兰西北来自斯凯小岛的第三纪基性到中性熔岩提供（称为斯凯主熔岩序列）。Moorbath 和 Thompson（1980）发现在这套岩石中 Sr 同位素比值与浓度间的弱负相关关系，形成一种双曲线趋势（图 18-11）。然而，在假定的幔源原岩和估计的地壳组分间任何单一的混合线具垂直于所观察到的趋势的斜率。在图 18-11 中，这样的轨迹如一套小的低钾玄武岩所示。

为了解释主要数据，Moorbath 和 Thompson 提出在上地幔中发生了结晶分馏作用而产生了具不同 Sr 含量的一系列岩浆。这些限于与放射成因地壳 Sr 的类似程度的污染，因此具高 Sr 含量的那些比低锶含量的受到较少的影响；总体上产生双曲线的样式。数据的离散可能是由不同岩浆批次中稍不同程度的污染所致。

Thirwall 和 Jones（1983）对相同的斯凯岛熔岩套作了 Nd 同位素测定。数据表示在 Nd 同位素比值对 1/含量图上（图 18-12）。大多数据玄武岩构成一条线性排列（等同于在 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 对 Nd 含量图上的双曲线）。然而，这种线性排列并不具有二组分混合所预期的轨迹（图 18-12 中陡的箭头方向）。取而代之的是，它被归结为与不同 Nd 含量岩浆系列的污染，此污染中，最“原始”的岩浆具有最低的 Nd 含量，表现出受到最大的污染影响。相反，几个玄武岩与富硅中性熔岩一起表现为 ACF 过程的影响，当污染持续进行时，Nd 含量迅速增加。

Thirwall 和 Jones 通过使用 Nd 同位素比值对主要元素分异指数（FeO/（FeO +

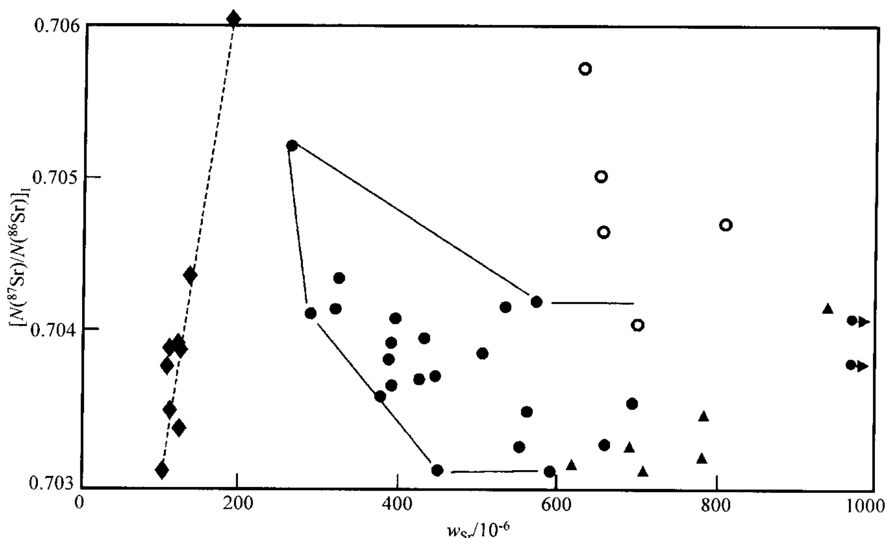


图 18-11　苏格兰西北斯凯岛第三纪熔岩的 Sr 同位素初始比值对 Sr 浓度图解

（据 Moorbath 和 Thompson，1980）

斯凯岛主熔岩序列：● 玄武岩，▲ 夏威夷岩，■ 橄榄粗安岩-歪长粗面岩；

其他熔岩：○ 硅过饱和中性岩，◆ 低钾玄武岩

MgO））图证实这种解释。他们证明斯凯岛熔岩的“F/M”比值必定是在地壳底部由分馏作用产生，因为它们在大多数岩石中太高，不能与地幔橄榄石达到平衡。遵循着 ε_{Nd} 与 F/M的强相关性必定是随后过程的结果，即地壳中的污染。最原始的玄武岩（最低 F/M）受到最严重的污染，与它们低的钕含量相一致，钕含量使它们对污染更敏感。再一次，该图的线性排列中并不对应于二组分混合线。地壳污染具低的 Fe 和 Mg 浓度，因此它们并不影响所污染岩浆的 F/M 比值。因此，产生了图 18-13 中的倾斜混合箭头。熔岩成分与这些箭头间以倾斜角排列的形成可归结为影响一套相关分异的规则与可预测的污染机制。

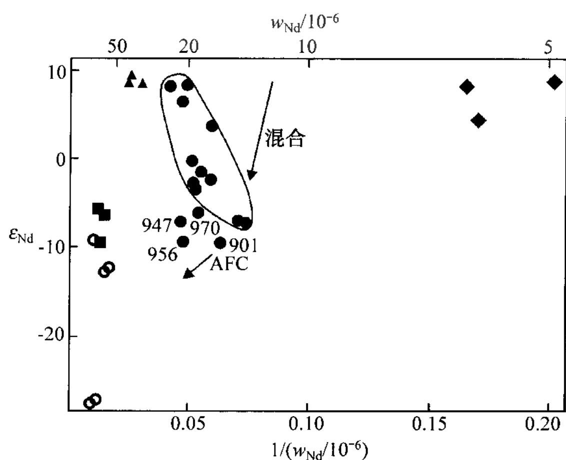


图 18-12　斯凯岛熔岩中初始 Nd 同位素比值（以 ε_{Nd}表示）对 Nd 含量倒数图解

（据 Thirlwall 和 Jones，1983）

编号熔岩显示了同化分离结晶（AFC）的证据

（符号同图 18-11）

等时线图是涉及同位素比值和微量元素比值的双变量图的一种特例，并且因此可用于研究地壳污染过程。对于老的岩套，初始同位素比值投于假等时线图上。因为两轴的分母是相同的，两组分的混合必定处于端员间的直线上。然而，岩浆岩套可能再产生并不落到混合端员间的数据排列。来自斯凯岛的第三纪熔岩对此问题

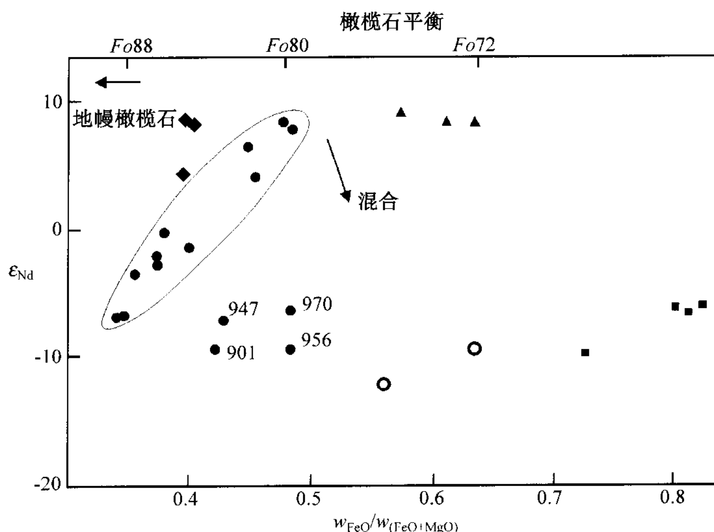


图 18-13　苏格兰西北斯凯岛第三纪熔岩的初始 Nd 同位素比值对 F/M 比值图解

（据 Thirlwall 和 Jones，1983）

符号与图 18-11 中的相同

也提供了好的实例。

Thirwall 和 Jones（1983）在斯凯岛玄武岩中发现了 ε_{Nd} 对 Sm/Nd 比值间的线性排列（图 18-14）。他们将此排列解释为具有恒定 Sm/Nd 比值的幔源岩浆与中性（英云闪长岩质）Lewisian 片麻岩的部分熔融熔体间的混合线。此混合线在 Lewisian 等时线上的投影，

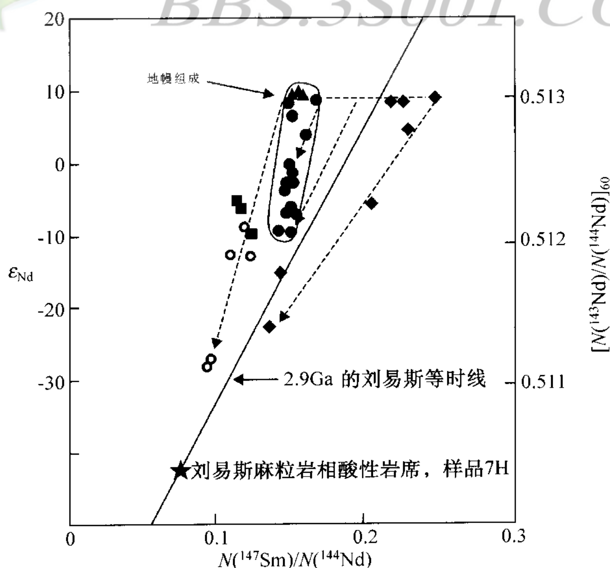


图 18-14　苏格兰西北斯凯岛第三纪熔岩的 Sm-Nd 假等时线图

（据 Dickin 等，1984）

符号与图 18-11 中的相同

进而指示其 ε_{Nd}值（在 60 Ma 前）大约为 - 15。然而，Dickin 等（1984）认为此玄武岩的排列并不是单一的混合线，而是由一系列包含具不同 Sm/Nd 比值的幔源岩浆倾斜角度混合线产生。这些轨迹指出地壳端员的 ε_{Nd}为大约 - 40，对应于 Lewisian 花岗岩质（酸性）片麻岩。这种争议可由 Ce 同位素证据来解决，但它起着在考虑污染模式的所有点上重申单一混合线与岩浆演化趋势之间区分的重要性。

其他微量元素比值可能也有助于解释同位素数据。例如，K/Zr 比值（图 18-15），它对比高度不相容元素与较小程度的不相容元素，能用于地幔与地壳源之间的区分。该变量与同位素比值间的相关性指示着污染过程，而并不与 K/Zr 相关的同位素比值的变化可能

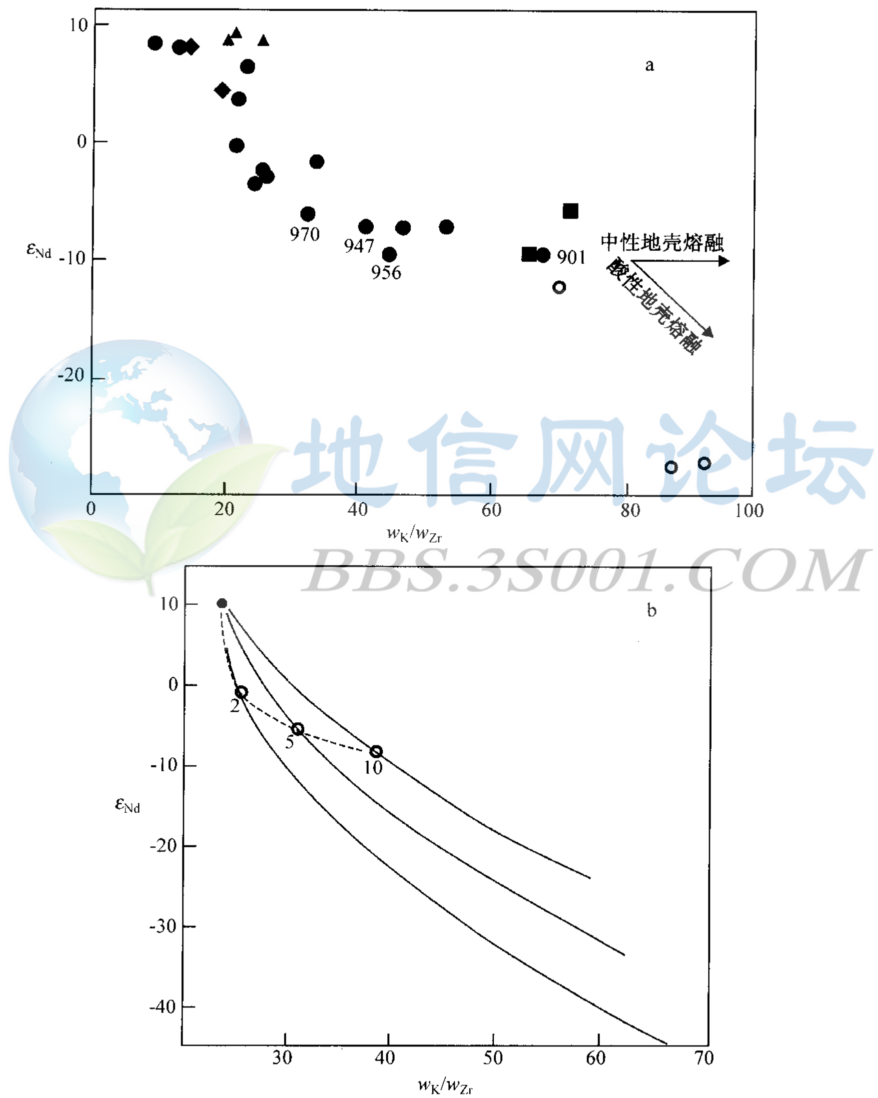


图 18-15　ε_{Nd}对 K/Zr 比值图

（据 Dickin，1995）

a—斯凯岛熔岩的数据，符号与图 18-11 相同；b——族混合双曲线的假定模式，其中的数字表示地壳污染的分数（%）

指示着不均一地幔起源。Thirwall 和 Jones（1983）对图 18-15a 中的斯凯岛熔岩数据的双曲线排列解释为混合线。然而，Huppert 和 Sparks（1985）证明双曲线排列可能来源于一族分离的双曲线混合线（图 18-15b）。他们将这种污染过程归结为在它实际上升通过地壳过程中由紊乱流动岩浆对围岩的热侵蚀。然而，此类围岩同化的更可能地点可能是地壳中的席状杂岩，在那里更长的岩浆滞留时间使污染具更多的机会。

由于被污染熔岩套 Sr 和 Nd 同位素成分可能是 Sr 和 Nd 浓度的复合函数，它取决于该岩套的分异历史，当解释一岩套的 Nd 对 Sr 同位素图时要记住这些因素。在斯凯岛数据中（图 18-16），大多数样品构成具负斜率的排列，暗示着混合过程中 Sr 和 Nd 耦合的行为。因为已经表明两者的分离过程由岩浆的微量元素含量控制，它遵循着在污染前斯凯岛岩浆中 Sr 和 Nd 两者都是不相容元素（即，演化的岩浆更富集 Sr 和 Nd）。因此，在这些岩浆的分异中基本没有斜长石分馏，与在上地幔深度上此过程和产状相一致（如，Thompson，1982）。

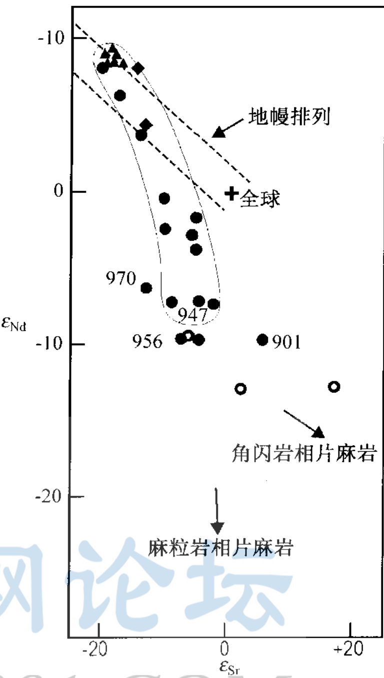


图 18-16　斯凯岛熔岩的 Nd 对 Sr 同位素比值图解

（据 Thirlwall 和 Jones，1983）

说明了两变量间陡倾的负相关趋势，符号与图 18-11 相同

在研究地幔与地壳演化中，Pb 同位素是一有力的工具，因为三个不同的放射成因同位素是由具大范围半衰期的母体产生，其中两个是同一元素。通过使用联合 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值，不仅有可能测定地壳污染的重要性，而且也能测定出地壳组分的年龄。另一方面，通过联合使用 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值，有可能定位地壳污染物的深度，因为地壳对应于高级变质作用发展成这些同位素的层状特性。这两种可能性由斯凯岛第三纪岩浆作用得到说明。

Moorbath 和 Welke（1969）发现斯凯岛的酸性和基性火成岩两者都位于 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 对 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 图上的强线性排列上，其斜率大约为 3 Ga的年龄。他们将此线性排列解释为放射成因幔源 Pb 与非常非放射成因太古宙（Lewisian）地壳 Pb 之间的混合线。Dickin（1981）用更先进的技术重复了此研究，并且发现斜率年龄为 2920 ± 70 Ma（图 18-17a）的混合线，与 Lewisian 杂岩的 Sm-Nd 年龄相同。通过 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值对 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值作图（图 18-17b），有可能解出斯凯岛第三纪火成岩中的三组分。熔岩被解释为在麻粒岩相下地壳中遭受了强烈污染的幔源岩浆，而花岗岩是在较浅的角闪岩相地壳中在斯凯岛下面经历了进一步的分异与污染的类似原始岩浆。

在此模式中，地壳端员根据来自苏格兰西北的平均片麻岩成分，得到了来自斯凯岛的一个第三纪火成岩从地壳捕虏体带上来的证据的支持。在 2.7 Ga 老的 Scourian 麻粒岩相变质作用中下地壳相对于 Pb 是亏损 U 和 Th 的，而现今上地壳是原来的太古宙中地壳（亏损 U 但不亏损 Th 的）岩石。相对于 Pb 富集 U 和 Th 的原始上地壳大部分已由侵蚀作用去除。

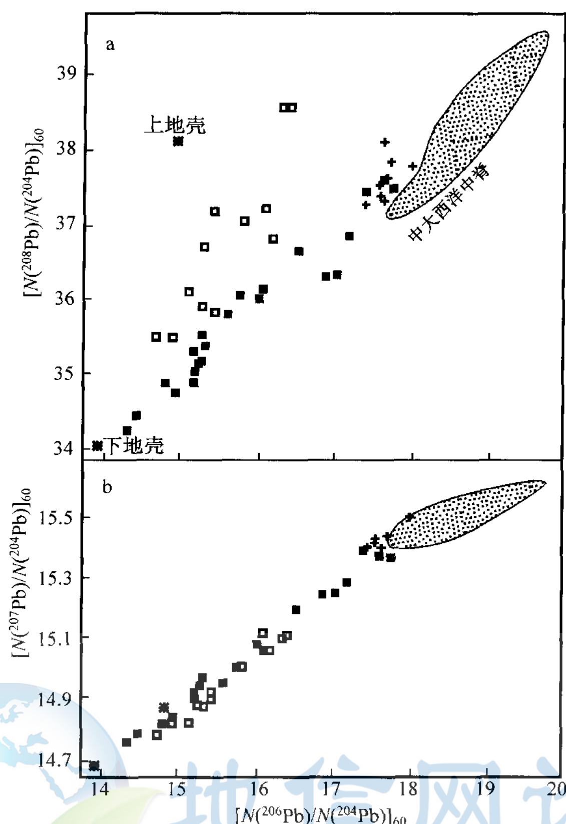


图 18-17 苏格兰西北斯凯岛第三纪火成岩的初始 Pb 同位素比值图解
（据 Thompson，1982）
表明了其成因中三组分混合的证据，星号为地壳端员、实心方块为熔岩套、空心方块为花岗岩、十字为低钾拉斑玄武岩、大西洋中脊近似于 Hebridean 地幔组成

第三节 典型大陆岩浆成因

一、金伯利岩、碳酸岩和煌斑岩

金伯利岩、碳酸岩和煌斑岩岩浆是成因上可能相关的、不相容元素高度富集的岩浆。元素证据表明它们都是在深部地幔中非常低程度部分熔融的产物，在其形成中 CO_2 起着重要的作用（如 Wendlandt 和 Mysen，1980）。这些岩浆挥发分富集的性质引起其迅速上升通过地壳。与它们高的不相容元素含量相耦合，使得这些岩浆非常能抵抗地壳污染的同位素改造。

南非的金伯利岩根据它们的基质矿物被分成两种岩石类型：玄武质和云母质（金云母）（Dawson，1967）。这两组，分别指的是由 Smith 所称的类型Ⅰ和类型Ⅱ，具不同的 Sr 和 Nd 同位素成分。玄武质（组Ⅰ）金伯利岩具正好位于相对于全球的亏损象限中的同位素成分，而云母型（组Ⅱ）金伯利岩正好位于富集象限内（图 18-18）。

西澳大利亚的金伯利岩从金云母金伯利岩到煌斑岩，McCulloch 等（1983）发现云母

金伯利岩的成分范围甚至可延到图 18-18 的富集象限。根据岩浆产生过程中 REE 没有出现分馏的假定，McCulloch 等计算了这些岩石源区的 T_{DM}模式年龄。这些模式年龄为 0.9～1.3 Ga。然而，他们认识到这些岩浆可能比源区具更高的轻 REE 富集成分的分馏，使这些最小年龄可能大大低估富集事件的年龄。

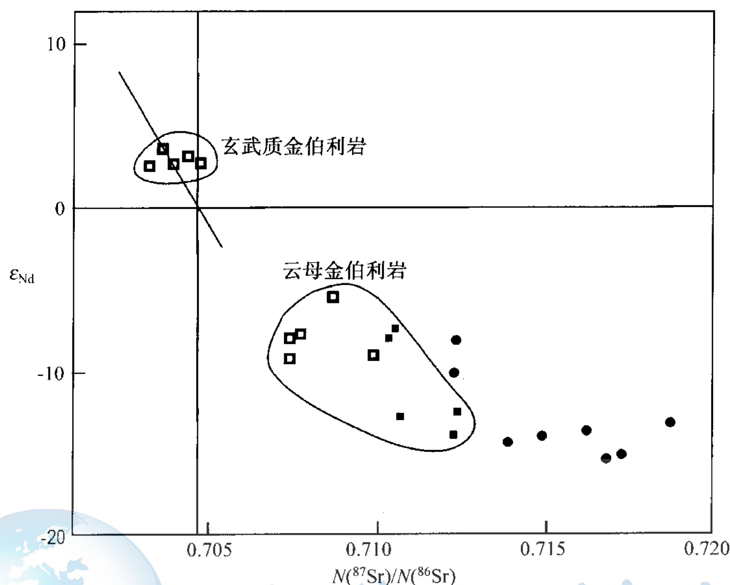


图 18-18　南非（空心方块）与西澳大利亚（实心方块）的玄武质与云母质金伯利岩的 Nd 对 Sr 同位素比值图解

（据 DePaolo，1988）

该图一并表示出澳大利亚的煌斑岩（实心圆）

碳酸岩强的抗地壳污染能力使它们成为研究陆下上地幔成分的理想对象。Bell 和 Blenkinsop（1987）对来自加拿大安大略和魁北克的碳酸岩的 Sr 和 Nd 同位素分析，开创了此方面的应用（它们的年龄从 110～2700 Ma）。Sr 同位素比值沿着亏损地幔演化线排列，Bell 和 Blenkinsop 将它们归结为苏必利尔省的陆下岩石圈。然而，相同样品的 Nd 同位素数据更加离散。由不同大陆来的大量 Nd 同位素数据所构成的一部分，分散于亏损地幔与至少是全球相同的富集库之间（图 18-19）。

Nelson 等（1988）认为世界范围内这些离散数据的出现缓解了大陆岩石圈中的起源，取而代之是有利于类似于洋岛玄武岩的地幔柱起源。然而，这样的模式不能解释澳大利亚煌斑岩数据的极端特征（图 18-18）。相反，Nixon 等（1981）最初提出的金伯利岩成因的混合模式可统一金伯利岩、碳酸岩和煌斑岩的岩石成因模式。此模式中，非常低程度部分熔融熔体产生于相当“富集的”软流圈源中（组Ⅰ特征）；它们随后在 LIL 富集的但难熔的大陆岩石圈（组Ⅱ特征）中被不同程度污染。如果采用此混合模式，碳酸岩成分不能用于精确模拟源区库的成分。

二、碱性玄武岩

研究碱性玄武岩源的一个有趣地点是西非喀麦隆带。该火山链，主要由碱性玄武岩，

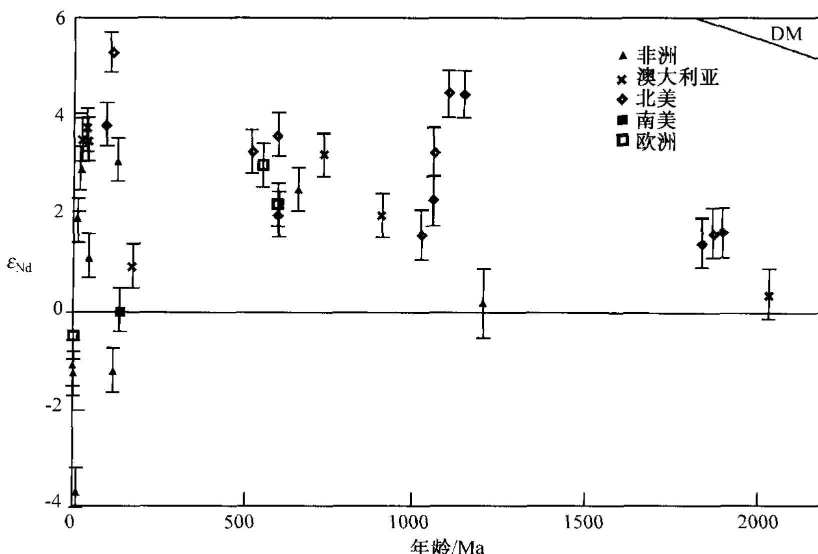


图 18-19　ε_{Nd}随时间变化图解

（据 Nelson 等，1988）

说明碳酸岩起源于不同亏损程度（或混合）的地幔源，DM 为溢流玄武岩中所见的亏损地幔

次要的是拉斑玄武岩，从 Pagalu 的大西洋岛（尼日尔三角洲 700km 西南）延伸到 Biu 高原（800 km 内陆）。尽管此火山链一半位于大洋地壳、一半位于古老地壳上，但微量元素含量和 Sr 同位素比值在该带的两段是一致的（Fitton 和 Dunlop，1985）。如果海洋和大陆岩石圈预期具有不同的特征，Fitton 和 Dunlop 认为此岩浆源必定位于岩石圈之下。

喀麦隆带沿其长度方向没有表现出年龄渐变的特征，因此必定代表着"热的带"而不是小地幔柱上的由板块运动产生的热点痕迹。Fitton 和 Dunlop 认为在其 65 Ma 的历史上因为没有火山作用区域迁移的证据（尽管非洲板块运动），地幔源必定是与岩石圈相耦合的。因此，他们提出，喀麦隆带的岩浆源必定是对流的上地幔而不是深部地幔柱。这一结果看起来支持不平衡熔融模式而不是地幔不均一的地幔柱模式。

Halliday 等（1988）对喀麦隆带完成了更详细的同位素研究，包括 Pb 和 Nd 同位素测定（图 18-20）。几个样品表现出大陆基底污染的证据。除这些外，这些数据的显著特征是来自大陆-海洋边界的基性熔岩所显示的非常放射成因的 Pb 同位素成分。这些成分接近圣赫勒热点的数据，但两边的火山岩（大洋和大陆段内的）是较少放射成因的。

Halliday 等（1988）将这些特征归结为喀麦隆带下部由来自圣赫勒拿地幔柱物质对上地幔注入。该地幔柱在 120Ma 前，在南大西洋的初始打开过程中起主要的促进作用。它可能是裂谷的实际地点，随后成为大陆边缘。随着时间的变化，非洲板块向离开圣赫勒拿地幔柱的方向运动，但是热地幔柱物质的一个"珠"进入到喀麦隆下的岩石圈地幔中作为裂谷事件后的大陆边缘冷却下来。当地幔柱组分后来沿火山链逐渐散裂，从大陆边缘进一步向火山中心可观察到其成分影响。

Halliday 等（1990）由于得到了新的 Pb 同位素数据，修改了此模式。这些揭示了大陆边缘放射成因 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 特征并不伴随着代表与圣赫勒拿地幔柱直接混合的足够高的

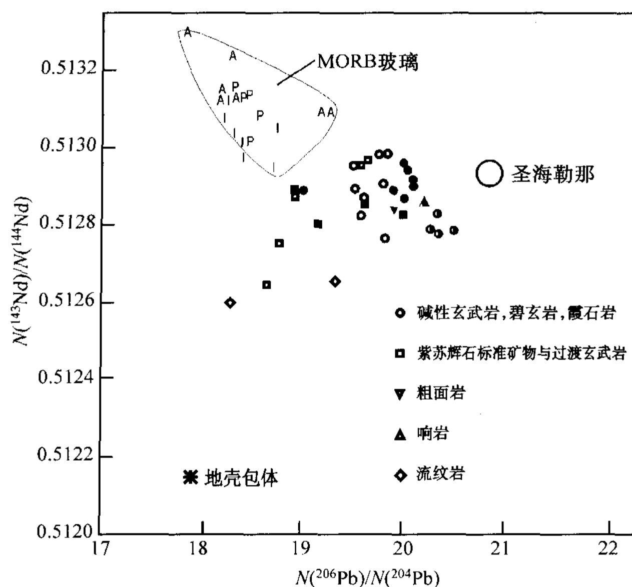


图 18-20　喀麦隆带火山岩的 Nd 对 Pb 同位素图解

（据 Halliday 等，1988）

实心符号为大陆熔岩，空心符号为大洋熔岩，半充填符号为大陆边缘熔岩；

A、I、P 分别为大西洋、印度洋、太平洋的 MORB

$^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值。而是观察到的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 与 U/Pb 比值间的正相关关系（图 18-21），Halliday 等将其解释为 200 Ma 老的喷发等时线。然而如上面的图 18-20 所示，$^{206}Pb/^{204}Pb$ 与 Nd 同位素比值相关，Nd 同位素比值在仅仅 200 Ma 期间不能产生大的变化。因此，Pb 同位素比值的排列可能是混合线。放射成因端员必定代表了在大陆裂谷作用时具高 U/Pb

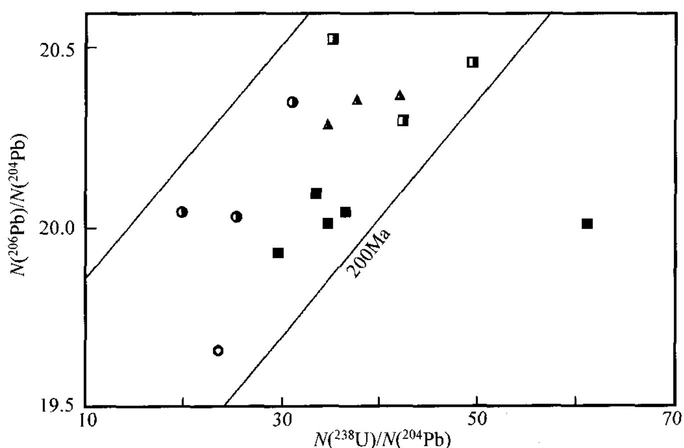


图 18-21　MgO 含量超过 4％年轻的喀麦隆带熔岩的 U-Pb 等时线图

（据 Halliday 等，1990）

得到大约为 200Ma 的视年龄；半充填符号指的是来自大陆边缘的单个火山岩，其他符号指的是大陆（空心圆）与海洋段（实心方块）

比值（μ）岩浆产生的高$^{206}Pb/^{204}Pb$特征的年轻岩石圈。该组分与局部软流圈上地幔之间的混合能解释同位素混合过程。

由此可得到两个重要的结论：首先，大陆裂谷事件能由具外来成分的年轻岩石圈取代老的大陆岩石圈；第二，在岩浆过程中 U 比 Pb 更不相容，因此不能用从地幔中 Pb 的优先提取来解释铅悖论。

三、溢流玄武岩

美国西北有一代表性的溢流玄武岩省，作为实例，可说明了它们成岩模式的复杂性。

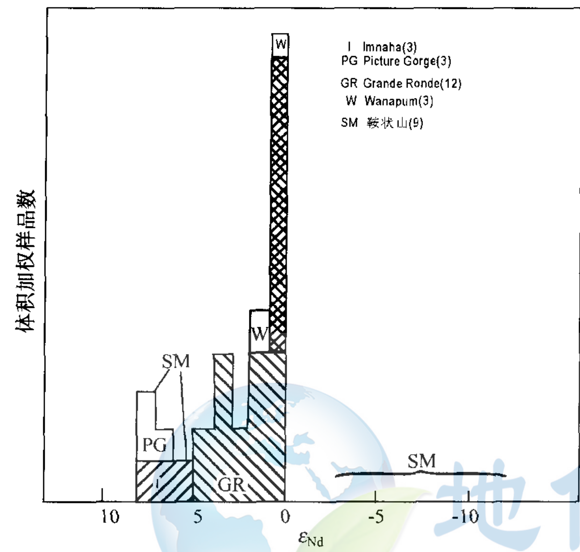


图 18-22　哥伦比亚河玄武岩 ε_{Nd}直方图

（据 DePaolo 修改，1983）

根据喷出体积加权，双斜线数据来自 DePaolo 和 Wasserburg（1976，1979b）

哥伦比亚河玄武岩的早期 Nd 同位素数据相对于亏损 MORB 地幔源（$\varepsilon_{Nd}=10$），在接近 $\varepsilon_{Nd}=0$ 处成簇分布，导致 DePaolo 和 Wasserburg（1976a）提出这些岩浆为未亏损（原始型）源。此模式得到了 DePaolo（1983）根据对哥伦比亚河玄武岩测定的初始 ε_{Nd}值的体积加权直方图（图 18-22）的支持。他认为，在稍正的 ε_{Nd}值处的明显集中，且截然在$\varepsilon_{Nd}=0$处的切断是体积上最大的 Grand Ronde 组熔岩球粒陨石起源的证据，Imnaha 和 Picture 峡谷玄武岩合并成亏损地幔源。然而，图 18-22 中 $\varepsilon_{Nd}=0$ 的丰度峰是 DePaolo 和 Wasserburg（1976a，1979b）的数据加入到 Carlson 等（1981）数据中的产物，很大程度上是一种取样效应。

来自美国西北的几个玄武岩套的 Sr 和 Nd 同位素数据看起来代表着相当不同的情形。样品显示了非常强烈的几乎连续的曲线趋势，在富集象限稍散开（图 18-23）。这些数据表明了在这些熔岩的成因中存在相当简单的地壳污染的混合过程（Carlson 等，1981）。然而，过去几年已经表明放射性成因同位素本身可能无法区分富集地幔与壳源。可能要求助于不相容元素比值与稳定同位素数据来区分。

Carlson 和 Hart（1988）认为强不相容元素对高强场元素的比值（如 K_2O/P_2O_5）能用作（尤其是）地壳污染的一指标。该指标对 Sr 同位素比值作图于图 18-24。哥伦比亚河玄武岩群（CRBG）的 Picture 峡和 Grand Ronde 的一些玄武岩，与来自俄勒冈高原的 Steens 山玄武岩一起具有相当高的 K_2O/P_2O_5 比值，尽管其具低到中等的 Sr 同位素比值。Carlson 和 Hart 将此型式归结为来自“C1”地幔源岩浆被不同年龄地壳单元的污染。C1 源被定为典型的软流圈上地幔，其熔融可能是由 Cascades 弧后的地幔对流引起的。与上述熔岩相比，鞍状山的 CRBG 流、来自俄勒冈高原的高铝橄榄拉斑玄武岩（HAOT）和蛇河（Snake River）橄榄拉斑玄武岩（SROT）具高达 0.708 的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，但具低的 K_2O/P_2O_5 比值。Carlson 和 Hart 将这些特征归结为岩石圈地幔源（“C3”）。

$\delta^{18}O$ 对 Sr 同位素比值图解支持此模式（图 18-25）。陡倾方向是由典型地壳单元对玄

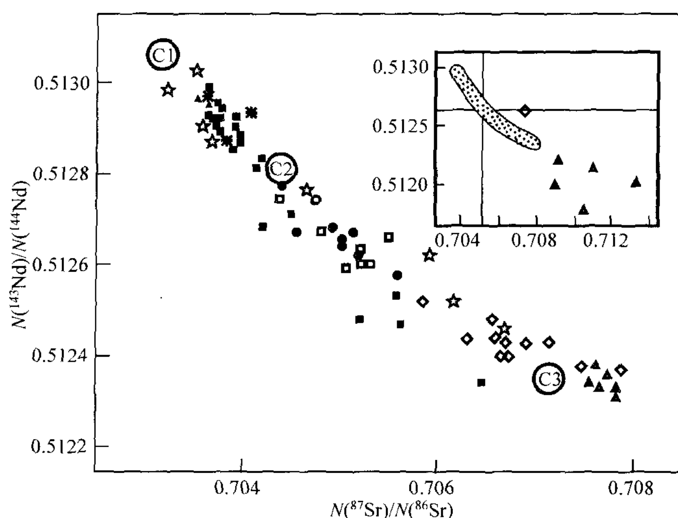


图 18-23　美国西北玄武岩的 Nd 对 Sr 同位素组成图解

（据 Carlson 和 Hart，1988）

■ Grand Ronde，＊ Imnaha，● 画峡，□ Wanapum，▲ Steens 山，

△ 鞍形山，☆ HAOT，◇ SROT，C1 至 C3 是文中所讨论的可能来源；

主图中的数据确定其中小图的阴影区

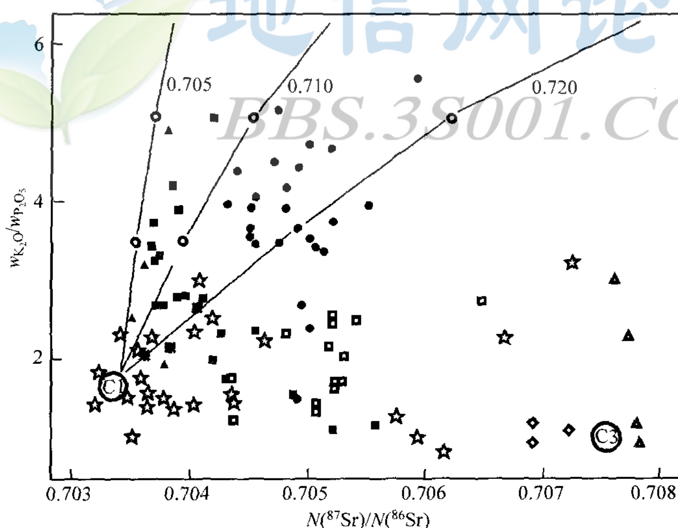


图 18-24　美国西北玄武岩的 K_2O/P_2O_5 对 Sr 同位素比值图解

（据 Carlson 和 Hart，1988）

说明了在 C1 岩浆与具不同 Sr 同位素比值的三个地壳污染物之间的混合模式；

符号与图 18-23 相同

武质岩浆的污染。相比，近水平方向应是与老的富^{87}Sr 地幔的混合产生或者可能是贫 Sr 地幔源与消减沉积物的近代污染。Taylor（1980）对花岗岩详细研究了氧-锶同位素图上源

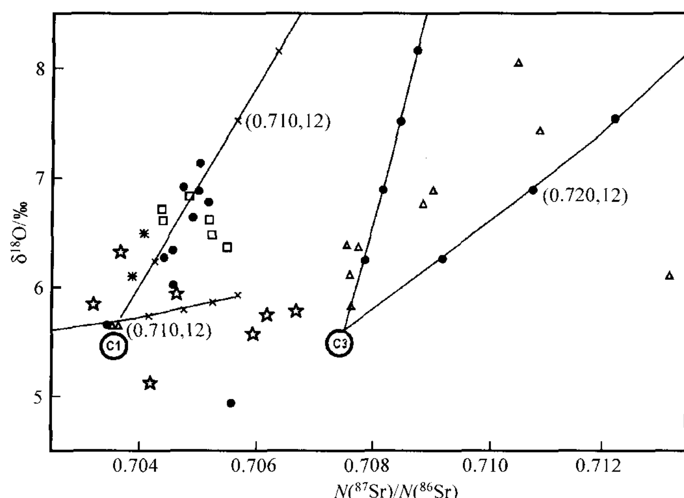


图 18-25　美国西北玄武岩的 $\delta^{18}O$ 对 Sr 同位素比值图解

（据 Carlson 和 Hart，1988）

混合模式表示与具一定 Sr 和 O 同位素组成物质污染的效应：陡倾混合线表明是岩浆的污染；较缓的混合线表明是 MORB 型源与消减的沉积物的污染；其中以 10% 的间隔标示出，符号与图 18-23 相同

与岩浆污染的区别。

Pb 同位素数据对此引入更多的复杂性。$^{87}Sr/^{86}Sr$ 低于 0.708 的玄武岩在 Sr 或 Nd 同位素比值对 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 图上表现出三角形分布（图 18-26）。在此图上，Grand Ronde 的许多熔岩趋于具放射成因 Pb 的端员（C2），从其他证据有别于 C1 和 C3 地幔端员。Carlson 和 Hart 认为 C2 源可能起源于被消减沉积物污染的 C1 亏损地幔。换句话说，该地幔源是当美国西部大陆边缘作为汇聚板块边缘时所留下的痕迹。此组分并不是典型的溢流玄武岩，但它的出现说明了以几个自由度使用多地球化学指标来解释成岩过程的必要性。

四、前寒武纪花岗岩类

大陆地壳最基本的问题之一是任一给定的硅铝质基底块体是来自地幔的年轻分离物或者是古老克拉通地壳物质的重熔程度。最初根据具高 Rb/Sr 比值的地壳库比低 Rb/Sr 比值的地幔在地质时间尺度上演化成更高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，对此问题应用 Sr 同位素数据。一深成岩地壳初始 Sr 同位素成分的计算应指示它究竟是否具地幔或地壳来源。亏损地幔中的 Sr 演化线由从“玄武质无球粒陨石的最佳初始值”（BABI）（0.69899 ± 5）到现代洋中脊玄武岩 0.702～0.704 范围的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 成分画线性的增长线构成。特定的地壳省可与此演化线比较来评估它们的岩石成因。

对地壳基底源区 Sr 同位素演化图应用的一个经典实例是由 Moorbath 和 Pankhurst（1976）提供的对西格陵兰太古宙和元古宙片麻岩研究。在图 18-27 中来自四个地点的 3.7 Ga 的 Amitsoq 片麻岩、来自五个地点的 2.8～2.9 Ga 的 Nuk 片麻岩、南格陵兰两个地点 1.8 Ga 的 Ketilidian 片麻岩及 2.52 Ga 的 Qorqut 花岗岩画出了平均增长线。这些地体的初始比值在图 18-27 上与 BABI 和 MORB 间画出的假设线性上地幔增长线进行了对比。

Moorbath 和 Pankhurst 认为 Nuk（和 Ketilidian）片麻岩不能由更老的（如 Amitsoq）

片麻岩重熔产生，因为 Amitsoq 样品的增长线要陡得多不能产生初始比值仅为 0.702～0.703 的产物。他们得出结论是，Nuk 片麻岩的火成岩原岩代表着年轻钙碱质地壳对西格陵兰太古宙基底的大规模加入。上地幔演化线之上计算出的稍高初始比值归结为地壳 Sr 同位素演化期，持续大约 100～200 Ma，处于火成岩原岩从地幔分离与它们所属的麻粒岩相变质作用之间。相反，Moorbath 和 Pankhurst 认识到 Qorqut 花岗岩较好地代表来自古老地壳重熔起源的深成岩，因为它 0.709±0.007 的初始比值正好位于那时的 Amitsoq 片麻岩成分的误差范围内。

Nuk 片麻岩的 Pb 同位素分析揭示出比单独用 Sr 同位素更为复杂的情形，表明了侵位到 Amitsoq 地壳区的 Nuk 岩浆明显遭受了古老地壳 Pb 的污染。由于缺少明显的地壳 Sr 污染，Pb 的选择性污染被用来解释这些现象（Taylor 等，1980）。在此情况下，Nd 同位素分析的应用对检验 Nuk 片麻岩的成岩模式提供了理想的工具。

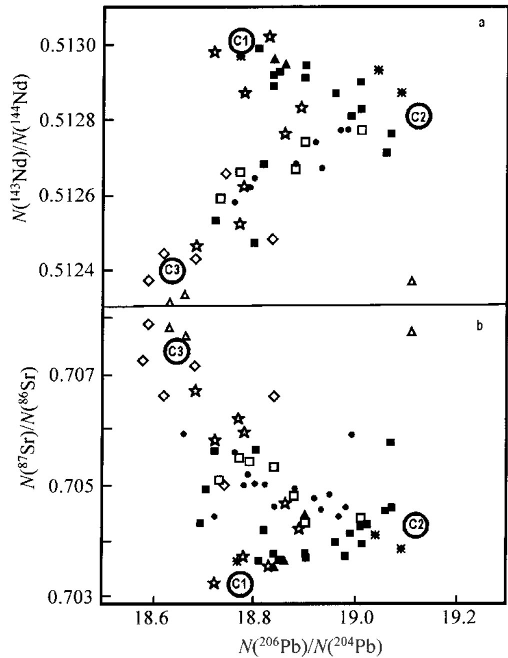


图 18-26　美国西北玄武岩的同位素组成

（据 Carlson 和 Hart，1988）

a—Nd 对 Pb 同位素图解，b—Sr 对 Pb 同位素图解；可识别出三个明显不同的地幔源（C1 到 C3），符号与图 18-23 相同

Taylor 等（1984）对 Nd 同位素成分分析了有 Pb 污染和无 Pb 污染的两类片麻岩（图

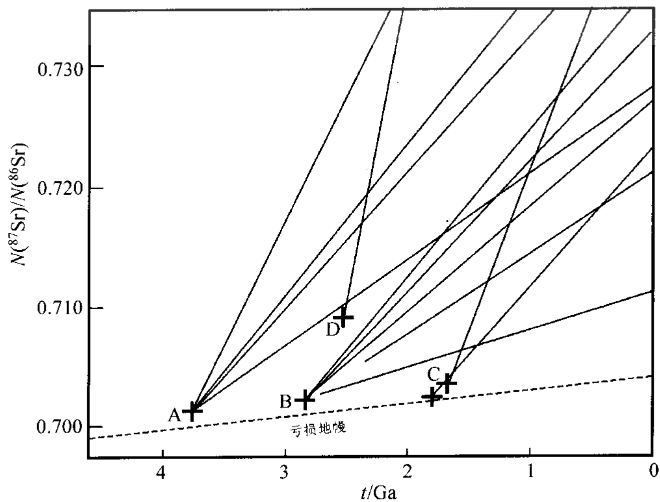


图 18-27　Sr 同位素随时间演化图

（据 Moorbath 和 Taylor，1981）

说明了相对亏损地幔，四个地壳岩套的发展：A—Amitsoq 片麻岩；B—Nuk 片麻岩；C—Ketilidian 片麻岩；Q—Qorqut 花岗岩

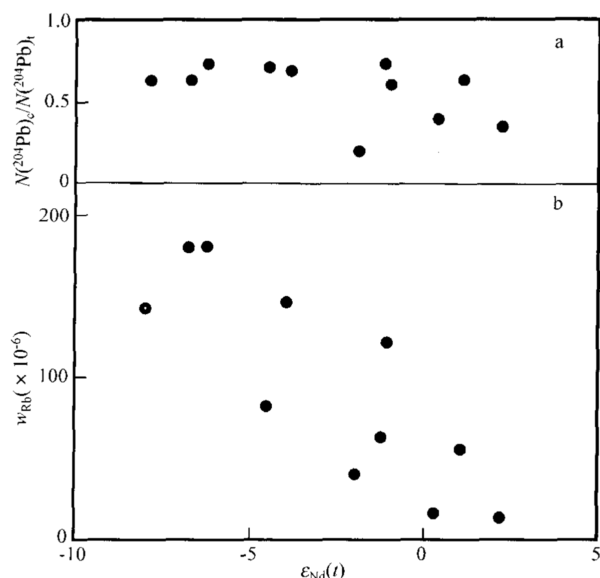


图 18-28　Nuk 片麻岩的 ε_{Nd}的变化

（据 Taylor 等，1984）

a—由 Amitsoq 的 Pb 污染同位素分数；

b—Rb 含量

18-28)。数据表明在 ε_{Nd}与 Rb（预期在 Amitsoq 片麻岩中富集的不相容元素）间存在良好的相关关系。Taylor 等将这些结果归结为幔源 Nuk 岩浆被下地壳中 Amitsoq 片麻岩部分熔融熔体污染。然而，ε_{Nd}并不与 Pb 同位素污染的程度（以污染^{204}Pb/总^{204}Pb 指数）存在良好的关系。这表明，由于地壳脱水产生的富 Pb 流体的额外选择性 Pb 污染。

Nuk 岩浆大量的 Pb 和 Nd 污染为什么没有伴随可观察到的 Sr 同位素扰动的矛盾，必定是由 Amitsoq 片麻岩的层状性质造成的。Taylor 等认为，起污染作用的深部地壳必定具比由表面露头分析的 Rb/Sr 比值低，大概是因为在麻粒岩相变质作用过程中 Rb 从下地壳的带出。因此在地质时间内没有发展成高 Sr 同位素比值。以此证据和其他研究可得出 Sr 同位素数据常常不能易于区分地幔与下地壳源区的结论。在这种情况下，Nd 同位素是特别有力的成岩研究工具，因为在地壳从地幔提取过程中 Sm/Nd 发生分离，但壳内过程不发生分离。

五、显生宙岩基

Hurley 等（1965）研究了内华达山脉岩基的锶同位素并得出组成该岩基的大多数侵入体具大约 0.703±0.001 的初始^{87}Sr/^{86}Sr 比值的结论。他们认识到该值位于预期的上地幔（0.703～0.705）和前寒武纪地壳值（0.71～0.73）中间。然而，他们不能依据 Sr 同位素证据决定究竟内华达山脉岩基代表着幔源岩浆随后被地壳污染还是地槽沉积物与火山岩的简单部分熔融。

DePaolo（1981b）作了将 Sr 和 Nd 同位素相结合研究内华达与半岛山脉岩基以期进一步解决这些岩体的成因。在 ε_{Sr}对 ε_{Nd}图上数据形成双曲线排列（图 18-29），从岛弧玄武岩区到近前寒武纪片岩的成分。后者被认为是使古生代—中生代地槽沉积物成侵位岩基的源区代表。DePaolo 认识到半岛山脉西部的样品与 Sr-Nd 地幔排列紧相吻合，它们可能因此是没有地壳污染的不均一地幔的产物。然而，内华达数据，岛弧区内岩浆的地壳污染看起来是极有可能的。

此解释得到了锶和氧同位素（它一起构成了花岗岩成岩研究的另一个有力的工具）数据对比的支持（Taylor 和 Silver，1978；DePaolo，1981b）。内华达山脉和半岛山脉的花岗岩类在 ε_{Sr}对 δ^{18}O 图上形成双曲线排列（图 18-30），位于幔源与古生代沉积物端员之间。双曲线的形状是由两端员中的相对锶/氧含量决定的，并与高 δ^{18}O 沉积物地壳熔体与基性岩浆的简单混合是一致的。

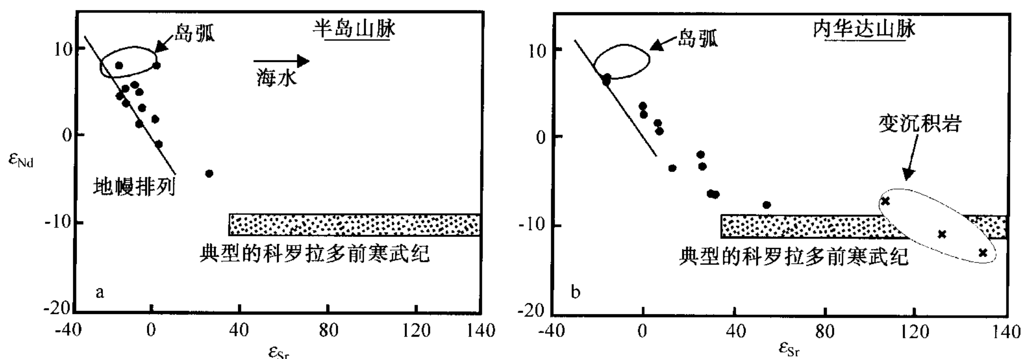


图 18-29　ε_{Nd}对 ε_{Sr}图解

（据 DePaolo，1981b）

a—半岛山脉；b—内华达花岗岩类（实心圆）；地壳库成分及海水蚀变效应也表示出

三个可选择的模式都可以排除，因为它们将引起图 18-30 中垂直方向变化，即 Sr 同位素增加而不伴随着 $\delta^{18}O$ 的明显变化。这些模式是：①图 18-30 中沿地幔排列的 Sr（和 Nd）同位素富集的地幔源；②被消减沉积物污染的地幔源，相对于基性岩浆，地幔低得多的锶含量使得它更易于被消减沉积物或海水污染，而地幔和基性岩浆的氧含量是相同的。换言之，地幔具比基性岩浆低的 Sr/O 比值，它将产生图 18-30 中的陡倾的混合双曲线；③与假定的具低 $\delta^{18}O$ 的前寒武纪下地壳的污染。

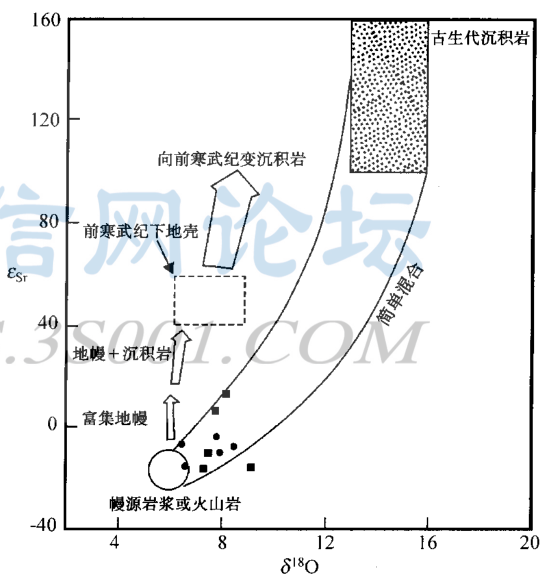


图 18-30　半岛山脉（实心圆）与内华达（实心方块）岩基的 ε_{Sr}对 $\delta^{18}O$ 图解

（据 DePaolo，1981b）

相对于各种可能的岩浆源和模式

图 18-29 或 18-30 都不能区分半岛山脉岩基的成因究竟是直接的幔源分异还是在地槽基底年轻基性火成岩的重熔。然而，半岛山脉的 San Marcos 辉长岩因为其基性的主要元素成分，必定是直接的地幔熔体。另外的幔源熔体必定在深部也能引起地壳熔融。因此，最简单的，但不是惟一的模式是这些相同熔体对岩基的其他部分贡献分馏的岩浆。

作为显生宙地壳演化重要产物，加利福尼亚岩基相当于澳大利亚东南 Lachlan 褶皱带中的 Berridale 与 Kosciusko 岩基。Chappell 和 White（1974）根据化学与矿物学判据将澳大利亚的花岗岩分为两种主要类型。具低 Ca 含量趋于铝过饱和特征（Al_2O_3/［Na_2O+K_2O+CaO］>1.05）的“S 型”花岗岩被认为是沉积岩部分熔融的产物；具高 Ca 含量、Al_2O_3/［Na_2O+K_2O+CaO］<1.05 的“I 型”花岗岩被认为是年轻火成的地壳岩石部分

熔融的产物。

McCulloch 和 Chappell（1982）通过分析来自 Berridale 和 Kosciusko 岩基的一套样品的 Sr 和 Nd 同位素成分验证了此模式。这些数据在 ε_{Nd}对 ε_{Sr}图（图 18-31）上构成两个重叠区形成了右下象限中的双曲线排列。McCulloch 和 Chappell 解释这些数据以支持 Chappell

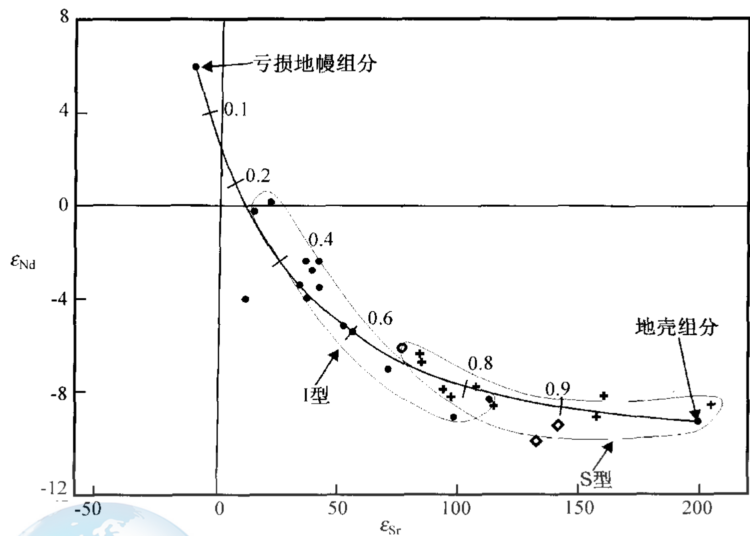


图 18-31 澳大利亚东南 I 型（实心圆）和 S 型（十字）花岗岩与地壳捕虏体（空心菱形）的 ε_{Nd}对 ε_{Sr}图

（据 McCulloch 和 Chappell，1982）

最佳拟合混合线表示是在假定的地壳与地幔来源端员间的混合

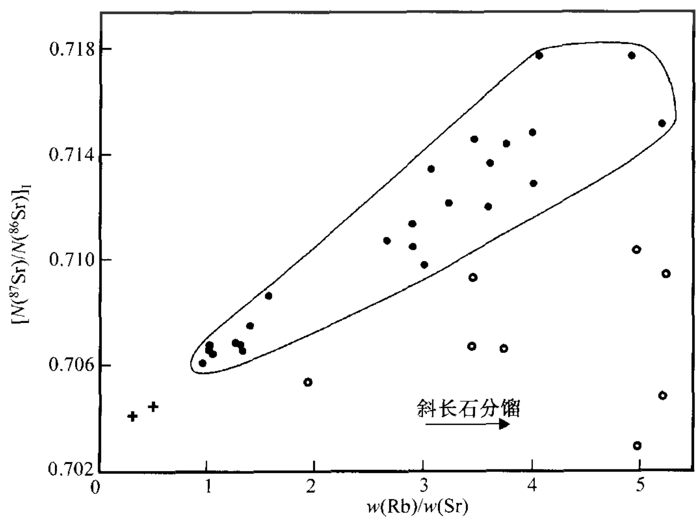


图 18-32 澳大利亚东南花岗岩的 Rb-Sr 假等时线图

（据 Gray，1984）

实心圆表示可能的“混合扇”；十字号为辉长岩；空心圆被认为是污染后分馏了斜长石的花岗岩

和 White（1974）的模式。然而，Gray（1984，1990）将它们归结为幔源基性岩浆通过与沉积地壳组分的混合作用污染。可能的端员由具似地幔特征的年轻基性岩和具有大约 1400 MaNd 模式年龄的奥陶纪复理石为代表。该排列的左端投影到 $\varepsilon_{Nd}=+6$ 的似亏损地幔端员。在岩基附近发现的“稀少辉长岩”的存在证明这类岩浆在该地壳中是存在的；在地表的稀少性可归结为上升基性岩浆通过长英质地壳的“密度问题”。地壳端员很好地由 Cooma 花岗闪长岩作为代表，它表示了是奥陶纪复理石就地重熔的有力结构证据。

Gray 用主元素变化图及在 Rb-Sr 等时线图（图 18-32）上检查 Sr 同位素成分来支持他的模式。由来自两个辉长岩和主要“S 型”与“I 型”岩基的几个深成岩体的平均初始 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 Rb/Sr 比值作图。大多数数据形成 Gray 认为代表低 Rb/Sr 玄武岩质或安山岩质端员（$^{87}Sr/^{86}Sr$ 大约为 0.703～0.704）与稍不均一的地壳端员（以壳源的 Cooma 花岗闪长岩为代表）间混合的锥形排列。该排列右边的成分归结为混合后的斜长石分离，它导致水平移位。



第十九章　矿床同位素地球化学

同位素地球化学的理论及方法在矿床方面的运用主要在于为成矿时代、成矿物质来源和成矿介质与条件提供依据与线索。这些问题的解决或部分解决是探讨矿床成因与时空分布规律的关键所在。另外，同位素地球化学手段也是矿床勘探与评价的辅助方法，在某些金属矿床领域显示了前景，但目前还处于探索或小规模实验阶段（涂光炽，1997）。本章着重介绍一些典型矿床的成矿时代的主要研究方法、成矿物质来源、成矿介质与条件的同位素地球化学研究手段。

第一节　成矿时代

在岩石地球化学的研究中，年龄的测定对象主要是矿物或全岩。对热液矿床年龄的确定，除了对同源、同时、封闭体系的一套矿物或矿石组合利用第一篇所介绍的常用 Rb-Sr、Sm-Nd、Ar-Ar（或 K-Ar）、U-Pb 等同位素系统进行年龄确定外，还可以对同期形成的热液包裹体进行定年。另外，很多硫化物矿床中含有辉钼矿，其中有较高含量的铼，只要矿床形成后经历过足够长的时间积累到可测定出的锇，就可用 Re-Os 法测定硫化物矿床的形成年龄。

一、热液矿床流体包裹体年代学

研究表明热液矿床中石英中所含的 Rb、Sr、Sm、Nd 等元素赋存于流体包裹体中。因此，石英是直接测定热液金属矿床年龄的适宜矿物（陈好寿，1994）。目前，应用于热液矿床流体包裹体年代学研究的最常用矿物是石英、萤石、黄铁矿和闪锌矿。在华南热液钨锡矿床含矿石英脉中石英的 Rb 含量为 2.05～12.828 μg/g、Sr 含量为 0.063～0.337 μg/g、Rb/Sr 比值为 6.08～133.9；胶东金矿中黄铁矿的 Sm 含量为 0.27～0.70 μg/g、Nd 含量为 2.50～8.53 μg/g、Sm/Nd 比值为 0.05～0.21，石英的 Sm 含量为 0.20～4.33 μg/g、Nd 含量为 1.54～200 μg/g、Sm/Nd 比值为 0.0045～0.52，方解石的 Sm 含量为 1.8～15.1 μg/g、Nd 含量为 12.1～49.5 μg/g、Sm/Nd 比值为 0.14～0.58；胶东蚀变岩型焦家金矿床石英中的 Rb 含量为 0.08～3.51 μg/g、Sr 含量为 2.034～6.465 μg/g、Rb/Sr 比值为 0.04～0.77。尽管它们的 Rb、Sr、Sm、Nd 含量较低且变化大，但达到了质谱计测定的精度且具有较宽的 Rb/Sr、Sm/Nd 比值，为构筑等时线提供了有利条件（陈好寿，1994）。

流体包裹体年代学研究样品的采集之前，首先必须对研究工作区的地质、构造、岩浆活动、变质作用及伴随的成矿作用做尽可能全面的了解，将流体包裹体的研究与特定的地质事件联系起来。在仔细观察矿区内岩体、脉体和矿体之间的穿插、切割关系、围岩蚀变和构造特征后，对不同成矿期、矿物阶段及同一成矿期和矿化阶段的不同空间分布的矿石和矿物共生组合。样品采集要注意在不同成矿期、不同成矿阶段，同一成矿期和成矿阶段

的不同空间分布合理采集矿石、单矿物和不同蚀变带及与成矿作用有关的围岩样品；样品要有代表性，特别是在矿体与围岩不同带的接触、突变部位要加密取样；所取岩石与单矿物必须新鲜，避开风化和后期地质作用扰动的影响。纯净的石英单矿物是进行流体包裹体测年的理想对象。当采用 Rb-Sr 或 Sm-Nd 等时线法时，可按不同成矿阶段或同一成矿阶段不同空间分布采集 10～15 个样品，在采集年代学研究样品的同时，必须在同一采样点采集有代表性的流体包裹体温压研究的地球化学配套样品。一般要求等时线上每个样品有 3～5 g 的纯净石英矿物；块状硫化物矿石每样品重 200～300 g，浸染状、条带状矿石每样采集 300～600 g 可将所需的单矿物挑选出来。矿物样品一般破碎至 0.25～0.5 mm，所选单矿物纯度在 99.9%以上。分选出的单矿物首先要进行清洗，对于不溶于酸的石英，可用酸清洗，其方法是将单矿物置于石英或聚四氟乙烯杯中，用 1∶1 的盐酸，在低温电热板上煮沸 60 分钟以除去铁质或白云石、方解石组分，然后将酸移去，加入高纯水冲洗数次至近中性；而后用 1∶1 的硝酸，在低温电热板上同样煮沸 50～60 分钟以除去黄铁矿等杂质矿物，移去酸后用高纯水反复多次冲洗至近中性。酸清洗过的样品中加入适量的高纯水浸泡数小时，在超声波清洗器中振荡 5 分钟后，将水移去，反复清洗 3～5 次，直至洗液的电导率与高纯水近于一致。对于方铅矿、闪锌矿、萤石、方解石作为测年对象时，清洗是先用丙酮，而后用高纯水将丙酮冲洗掉，再加入纯水后在电热板上煮沸数分钟，移去纯水；最后用纯水在超声波清洗器中振荡 5 分钟，反复清洗 3～5 次，直至洗液的电导率与高纯水近于一致（陈好寿，1994）。

为了获得原生流体包裹体年龄，必须将干扰年龄的次生包裹体除去。一般原生包裹体形成的温度较高，而次生包裹体的形成温度较低，二者相差几十度，甚至数百度。因此，可根据次生包裹体形成的温度范围确定热爆温度并用超声洗涤法将其除去。其方法是，将样品放入带盖的高纯石英烧杯中，然后将样品置于烘箱内，逐渐升温至次生包裹体的爆裂温度。在恒温条件下，保持 30 分钟，使样品中次生包裹体完全爆裂。而后将温度降至室温，注入适当的纯水于样品中，在选定的功率条件下超声清洗 52 分钟，移去洗涤液并测定电导率。反复清洗多次，直至洗液电导率接近纯水。一般，对于石英，清洗 4～5 次即可清洗干净。

原生包裹体的打开主要有机械压碎与热爆裂两种方法。机械压碎常采用水研磨法将矿物磨成很细的粉末，由于矿物颗粒极细表面上会吸附释放出来的原生包裹溶液中的离子，造成损失。热爆裂法与超声波振荡相结合可有效解决矿物颗粒因极细产生的吸附问题。对于石英，爆裂温度可设定在 600℃，恒温 70 分钟。一般温度设定的原则是高出 α 石英－β 石英相变温度 100±20℃ 的区间内为宜。而后进行超声波提取－离心分离获得流体包裹体。为了获得最好的提取效果，必须选择超声波清洗器的最佳条件。试验表明，CFS-1A 型超声波清洗器，选择超声功率为 0.3 W，恒定超声 70 分钟可达到最佳效果（陈好寿，1994）。

漂塘钨锡矿产于燕山期花岗岩侵入体的外接触带中，矿床分为 7 个矿化阶段：Ⅰ. 矽卡岩网脉阶段；Ⅱ. 辉钼矿石英小脉阶段；Ⅲ. 辉钼矿-绿柱石-黑钨矿石英大脉阶段；Ⅳ. 锂白云母-锡石-黑钨矿石英大脉阶段；Ⅴ. 铁锂云母-锡石-黑钨矿石英细脉阶段；Ⅵ. 硫化物-石英小脉矿物阶段；Ⅶ. 梳状石英-萤石-方解石脉阶段。该矿床深部隐伏燕山期花岗岩的K-Ar年龄为155.7Ma（张理刚，1997）。对不同矿化阶段与空间分布上具有

表 19-1　漂塘钨矿不同成矿阶段石英脉石英流体包裹体的 Rb-Sr 分析结果

样　号	采样位置	w(Rb)/(μg·g^{-1})	w(Sr)/(μg·g^{-1})	^{87}Rb/^{86}Sr	^{87}Sr/^{86}Sr
82 漂-7	Ⅲ成矿阶段 496 中段	12.83	0.253	151.765	1.021326±95
82 漂-10	Ⅵ成矿阶段 496 中段	34.44	0.279	350.029	1.488510±5
82 漂-11	Ⅶ成矿阶段 496 中段	2.205	0.337	17.4557	0.775172±5
82 漂-21	Ⅴ成矿阶段 496 中段	2.973	0.115	76.2322	0.911420±19
82 漂-21	Ⅴ成矿阶段 448 中段	2.257	0.148	44.5576	0.840807±15
82 漂-22	Ⅴ成矿阶段 448 中段	8.444	0.063	421.898	1.645756±99
82 漂-26	Ⅴ成矿阶段 388 中段	2.550	0.059	128.636	1.012447±38

（据陈好寿，1994）

代表性的石英，包括了除Ⅶ以外的 6 个成矿阶段共 7 点样品，结果如表 19-1 所示。

据表 19-1 的有关数据，由 Isoplot（Ludwig，2001）拟合 Rb-Sr 等时线，拟合计算表明模式 1 不能拟合，而采用模式 3 拟合，也就是说数据点相对于拟合直线存在离散。这种离散是由指定的误差与初始比值存在一定的变化造成的。如图 19-1 所示，该等时线的 MSWD 达 207，为误差线。因为这些包裹体采自不同成矿阶段与空间上不同的地段，很难保证这些包体都具相同的均一来源；同时，这些热液成矿作用随着向晚阶段演化，大气降水参与的程度逐渐增高。因此，所得到的初始锶同位素组成可能仅代表着岩浆来源流体与大气降水组分在某种程度上混合的平均值。等时线给出的年龄与深部隐伏燕山期花岗岩的 K-Ar 年龄在误差范围内是一致的，基本说明了成岩成矿作用的同时性。

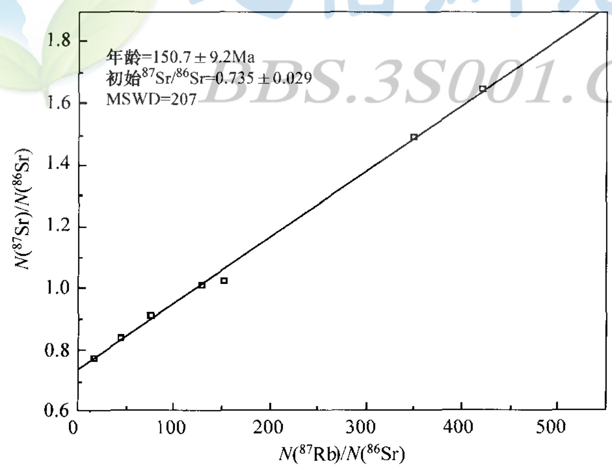


图 19-1　漂塘钨锡矿石英脉中石英流体包裹体的 Rb-Sr 等时线图解

（据陈好寿（1994）的数据成图）

石英等矿物中的流体包裹体往往也含有一定量的钾，通过分选出含有成因单一包裹体的同期石英在反应堆中照射后，在真空中将石英压碎将流体释放出来后进行^{40}Ar-^{39}Ar 定年也是近年来开发出来的热液矿床流体包裹体年代学研究的另一新方法。迄今为止，流体包裹体^{40}Ar-^{39}Ar 定年的对象都集中在石英（或燧石）上，这可能是因为：①石英普遍存

在于各种矿床中，易于挑选单矿物；②石英是透明矿物，便于进行包裹体的镜下观察和测温研究；③石英含 Fe 质等极微，经中子活化后辐射剂量低、不会对实验操作人员造成辐射损伤，实验后的残渣也易于处理。实际上，锡石等矿物也是理想的测定对象。从理论上讲，^{40}Ar-^{39}Ar 法也能测定硫化物中流体包裹体的年龄，但硫化物中子活化后，样品往往是高放射性的，难于进行实验操作，实验后的粉末也难以处理。富 Ca 矿物（如萤石、方解石）却因 Ca 在中子活化过程中产生高比例的干扰 Ar 同性素，影响测定年龄的准确性。所以，硫化物和碳酸盐不宜进行^{40}Ar-^{39}Ar 定年。

流体包裹体样品^{40}Ar-^{39}Ar 定年处理一般程序是：破碎筛选，一般选用粒级为 0.3～1.0 mm 部分，在双目镜下手选，保证样品的纯度。矿物中除原生包裹体（测定对象）外，通常还存在沿裂隙分布的次生包裹体、样品颗粒表面和微裂隙中也常吸附有一些杂质，因而需要进行预处理。预处理的主要方法有：①次生包裹体的爆裂温度一般都比原生包裹体低，先确定原生、次生包裹体的爆裂温度，用加热至稍高于次生包裹体爆裂温度的办法将次生包裹体爆破去除；②利用氢氟酸的溶蚀作用，加入 10％左右的稀 HF 酸对样品进行溶蚀，这种方法可明显降低杂质气体；③如果样品中含有碳酸盐矿物，可以用 HNO_3 溶蚀，不要使用 HCl，因为 HCl 的摩尔质量与^{36}Ar 非常接近，影响年龄的准确性。这些方法联合使用可取得更好的效果，酸蚀过程最好能在超声波清洗器中进行。

在样品处理全过程中应绝对避免其他矿物颗粒（特别是富钾矿物）的污染。另外，也应尽量避免使用重液分离矿物，因为残留的有机物在实验纯化过程中难以清除（有机物的主要形式为 CH_4），使氩分压降低，同时在氩同位素测定过程中，活性碳吸附剂又继续吸收 CH_4（需要经过很长的时间才能彻底吸收 CH_4），使氩气峰变得不稳定，从而降低氩同位素分析的准确性，影响定年结果。

因样品的 K 含量很低，为了提高^{39}Ar 产率，以便精确测定 Ar 同位素组成，要求把样品置于核反应堆快中子通量较大的部位进行辐照，或适当延长辐照时间。

与 Rb-Sr 法石英流体包裹体定年方法相比较，采用^{39}Ar-^{40}Ar 法测定流体包裹体年龄具有明显的优点：

1）流体包裹体中 K 含量较高；

2）^{39}Ar-^{40}Ar 法只需对一个样品进行定年，易于采集和分选样品，而 Rb-Sr 法则需要在一组同时形成的样品中进行 Rb、Sr 含量和同位素比值分析，并且要求这组样品的 Rb/Sr比有较大的变化范围才能构成等时线；

3）Ar 是气体（^{40}K 经中子活化后转变为^{39}Ar），易于消除次生包裹体的干扰；而 Rb、Sr 是固体，难以剔除次生包裹体的影响；

4）^{39}A/^{40}Ar 法采用阶段真空提取分析技术，只需要一个样品即可获得年龄谱和等时线年龄；

5）^{39}Ar-^{40}Ar 法无需进行化学分离、不存在化学分离不完全的问题。

由于 Ar 是气体，矿物 K-Ar 同位素体系容易受到后期地质作用的影响而丢失部分或全部放射成因子体^{40}Ar，使 K-Ar 年龄偏年轻（邱华宁等，1997）。

流体包裹体^{39}Ar-^{40}Ar 法定年，样品的一般处理程序如下：

1）样品破碎至 0.2～1 mm；

2）单矿物分离：电磁选、重液分离，双目镜下手选，纯度达 99％以上；

3）清洗：A. 用8%±HF或浓HNO_3在超声波清洗器中清洗30分钟，以溶蚀表面和裂隙中的杂质等（如碳酸盐连晶），

B. 用去离子水在超声波清洗器中清洗30 min，

C. 用分析纯丙酮（或无水乙醇）脱水，

4）烘干：在80℃烘箱内烘干样品；

5）称取样品1～2 g送核反应堆进行中子活化；

6）放射性冷却；

7）样品装入系统过夜烘烤：在机械泵、涡轮分子泵抽真空的同时，整个提取系统用加热带缠绕烘烤，以降低系统本底，根据需要，样品管用温控电炉烘烤，以去除次生包裹体；

8）流体包裹体提取：可以采用两种方法提取流体包裹体：真空加热法或真空击碎法，真空加热法与常规^{39}Ar-^{40}Ar热年代学测定相同，即通过不断增高温度将流体包裹体中的氩逐步释放出来。真空击碎法是将纯化系统与真空压碎装置相连接而取代加热炉，通过不断压碎，直到全部包裹体中的流体被释放出来。由于流体包裹体中存在大量水分，必须使用冷阱吸附。为避免Ar被冷阱吸附，可用干冰和酒精调制成冷凝剂。

9）气体纯化：用冷阱吸咐水蒸气，再用海绵钛炉泵和活性炭吸附泵纯化；

10）纯化气体送质谱计（VG5400）进行氩同位素组成分析；

11）年龄计算与数据处理：用联机计算机采集数据，并用Isoplot等软件计算出样品年龄，作出年龄谱图和等时线图等。

邱华宁等（1989）利用真空击碎技术成功地测定了滇西泸水钨锡矿床石英流体包裹体的^{40}Ar-^{39}Ar年龄。该矿床围岩为上寒武统核桃坪组砂质板岩、碳质板岩和变质砂岩。矿区东部为片麻状花岗岩体。核桃坪组砂质板岩发育NW向断层，石英脉、浅色花岗岩脉和闪长岩脉沿该组NW向断裂产出，矿体就赋存在这些断裂和岩脉中。

在一块钨矿石中选出共生的白云母和乳白色石英、白云母的粒度为0.2～0.6 mm、石英为0.4～0.6 mm。样品接受积分中子通量为4.047×10^{18} n/cm^2。白云母S-90MS进行阶段加热分析，而石英S-90Qw则进行阶段加热分析和真空击碎分析。

白云母年龄谱总体上比较平坦（图19-2），坪年龄为38.8±0.6 Ma，等时线年龄为38.6±0.8 Ma，这两个年龄值是一致的，代表了这一期钨矿的成矿年龄。前面几个年龄值逐渐上升，第4阶段（900℃）给出年龄28.9±0.3 Ma，对应释出6.2%^{39}Ar，这可能反映了约29 Ma之后，该区曾受热动力扰动事件，与白云母的弯曲变形相印证。

石英阶段加热分析年龄谱呈典型的马鞍形（图19-3），表明该石英含有过剩^{40}Ar、其低坪年龄31.4±4 Ma，该年龄值在实验误差范围内与白云母年龄一致。

尽管含有过剩氩，但^{40}Ar-^{39}Ar等时线图解却给出了有地质意义的信息：等时线年龄38.6±1.9 Ma，截距所对应的初始值$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0=337.7\pm0.7$。此等时线年龄与白云母年龄完全一致，并与该石英阶段加热分析的低坪年龄在实验误差范围内一致。初始值$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0=337.7$也表明成矿流体中含有过剩$^{40}Ar$。

二、含钼矿物的Re-Os等时线法

辉钼矿是许多高、中温金属矿床中常见的共生金属矿物。近年来辉钼矿Re-Os测年法在金属矿床的定年中得到了快速发展。Re-Os测年法是一种直接测定金属矿床成矿年代的

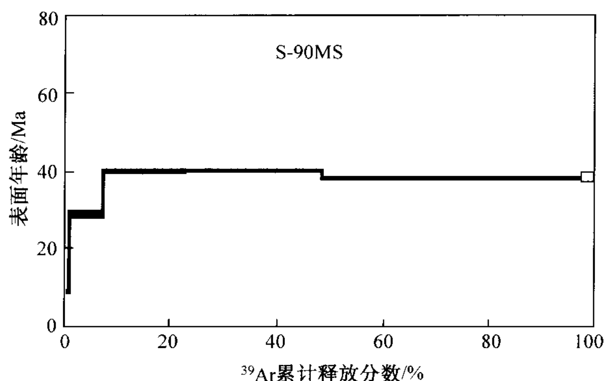


图 19-2　滇西泸水钨锡矿中白云母^{40}Ar-^{39}Ar 阶段加热年龄谱图
（据邱华宁、戴橦谟，1989）
坪年龄为 38.8±0.6 Ma，等时线年龄为 38.6±0.8 Ma

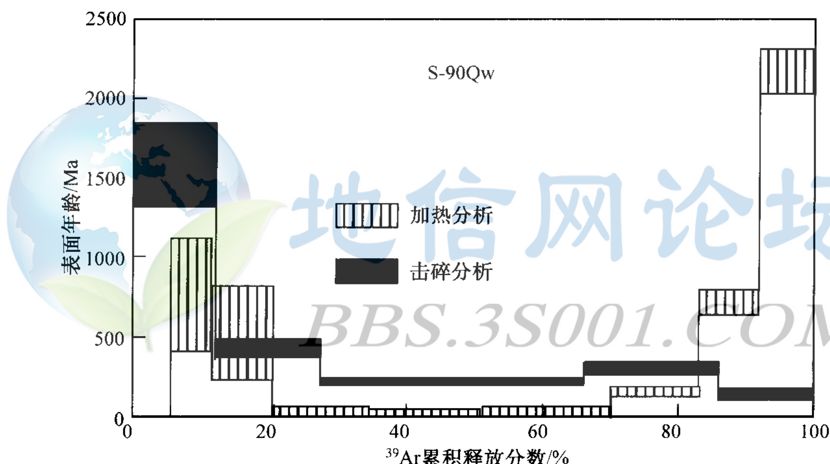


图 19-3　滇西泸水钨锡矿中石英^{40}Ar-^{39}Ar 阶段加热功与真空击碎年龄谱图
（邱华宁等，1989）
阶段加热年龄谱为马鞍形，表明过剩氩的存在，低坪年龄为 31.4±9.4 Ma；真空击碎为逐渐下降的阶梯形，最低年龄值仍高于共生的白云母，表明流体中含过剩氩

好方法，它不仅适用于辉钼矿，也可用于测定锇铱矿、铜镍硫化物矿石、铂族元素矿床、黑色页岩及海底热液沉积物的年龄。

在辉钼矿年代学研究中，选择合适的样品最为重要。研究表明，受到改造过的辉钼矿都不同程度地经历了铼的淋滤丢失，其淋滤丢失的程度主要取决于改造作用的类型（即，是深成蚀变作用还是近地表次生蚀变作用）以及原生的辉钼矿类型（即为 2H 型（六方形晶格）还是 2H+3R（三方晶系）型）。通常，当辉钼矿中铼含量增加时，其晶格从六方形晶格变为三方晶系。蚀变过程主要涉及到就地重结晶作用（即 3R 型向 2H 型转变），重结晶作用下所产生的不同程度铼淋滤丢失并不需要辉钼矿发生溶解。重结晶过程中，与铼

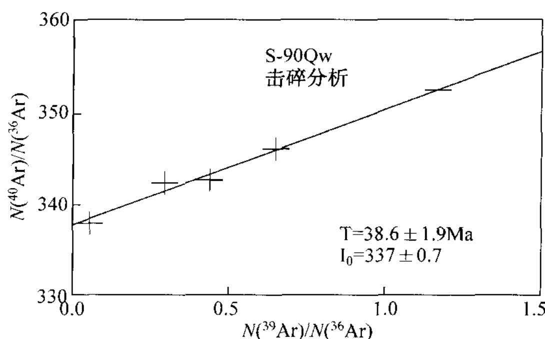


图 19-4 滇西泸水钨锡矿中石英击碎分析 ^{40}Ar-^{39}Ar 等时线图解
（据邱华宁等，1989）

相比，锇不易被淋滤丢失。因此，蚀变作用的最终结果是使 Re/Os 比值降低（熊永良等，1994）。

有多种方法可研究辉钼矿是否发生了蚀变，这些方法包括红外透光性（IR）、多型、电子显微镜。其中红外透光性在判断辉钼矿的蚀变性上效果较好，即不论辉钼矿为何种多型，没有经历次生变化的其红外光透光性均大于 3.5（熊永良等，1994）。

如果辉钼矿的初始 $^{187}Os/^{186}Os$ 为零，则可根据单个样品的 Re/Os 比值与 $^{187}Os/^{186}Os$ 的测定结果计算出辉钼矿的年龄。若一组同时、同源、封闭的样品，具一定变化范围的 Re/Os 值，则可用等时线法得到它们年龄。有时辉钼矿中也会含有普通 Os，但其含量在 pg 级，不会影响 Re-Os 年龄的计算（谢智等，1998）。

直接来自地幔的富 Os 贫 Re 矿物的 $^{187}Os/^{186}Os$ 随时间的变化为一直线，其方程为

$$^{187}Os/^{186}Os = 1.040 - 0.050768\ t \quad (19-1)$$

式中：t 为含 Os 矿物从地幔源分离以来所经历的时间（Ga），$^{187}Os/^{186}Os$ 为含 Os 矿物的同位素比值。

将实测富锇矿物（如锇铱矿）的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值投到 Os 的地幔演化线上，可以估计矿物的年龄，这种方法称为普通 Os 法。如果矿物投点不在演化线上，则可根据它在图上所处的位置来研究样品的被地壳同化混染的程度或地幔源区的不均一性。

Os-Os 法是 Re-Os 法的新发展，它类似于 K-Ar 体系中的 Ar-Ar 法，即，对样品在反应堆中通过中子照射，其中的 ^{185}Re 生成 ^{186}Re、^{187}Re 生成 ^{188}Re，新生成的核素经 β 衰变生成稳定的 ^{186}Os 和 ^{188}Os。辐照后样品中 Os 同位素组成发生了改变，通过与标准样品对比，就能获得样品的 Os-Os 年龄。Os-Os 法定年适用于所有 Re-Os 法可应用的对象，但这种方法把 $^{187}Re/^{186}Os$ 同位素比值的确定简化 Os 同位素比值的测定，避免了样品的不均一性、样品与稀释剂不均一混合及 Re 本底高的影响。还可能通过分析辐照过的和未辐照的同一样品将普通 Os 扣除。

Re-Os 法定年最合适的测定对象是辉钼矿。黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿等硫化物矿物也含少量 Re 和 Os，利用高灵敏度质谱计也可对这些矿物进行 Re-Os 定年。辉钼矿中 Re/Os 比值较高，其中 Re 含量的变化范围为 2～230 μg/g，Os 的含量小于 0.2 μg/g，也就是说其中的 Os 主要是放射成因的，基本不含普通 Os，是理想的 Re-Os 定年对象。在钼矿床、铜（钼）矿床中，辉钼矿是主要的矿石矿物之一，因此，利用 Re-Os 法测定辉钼矿的形成年龄，就可以直接确定主要矿化阶段的年龄。同时，辉钼矿也是许多金属硫化物矿床的主要伴生矿物之一。

利用负热离子质谱（NTIMS）技术，$^{187}Os/^{186}Os$ 同位素比值的测量精度可达 0.016%，Re 和 Os 元素含量测定精度可达 1%，因此，Re/Os 年龄测定精度可控制在≤2%左右。地质样品中 $^{187}Re/^{186}Os$ 比值变化范围为几十到上万，因此，在满足等时线条件

与保证分析质量的前提下，可以得到很高的精度。但是，实验室本底限制了 Re-Os 法用于 Re、Os 含量低的样品。

江西城门山铜矿位于下扬子地块西段，北与中朝地块相邻，南与江南华夏古陆相接。该区前寒武纪沉积了一套火山-沉积岩，晋宁运动后褶皱隆起，构成了本区基底。古生代至中三叠世本区为克拉通区，沉积了一套碎屑岩与碳酸盐岩，中三叠世末的印支运动结束了该区海浸历史，隆升为陆；晚三叠世以来受燕山运动影响发生了岩浆活动，形成了星罗棋布的小侵入岩体，并围绕其周围产生了规模不等的成矿作用。城门山铜矿就是在这背景下形成的。城门山矿区燕山期岩浆侵入活动最主要有两期：早期以花岗闪长斑岩为主，其出露面积约 0.5 km^2，在平面上呈不规则的椭圆形，向下逐渐收敛呈近等轴状。岩体侵入于志留纪至早三叠世地层中，形成了向东突出的半环形接触带。花岗闪长斑岩为灰绿—灰白色，块状构造，似斑状结构，斑晶主要为斜长石（占 25%左右）、黑云母（4%）、角闪石（3%），其次为钾长石与石英。斜长石斑晶最大可达 30 mm×10 mm，具环带状结构和反应边结构，石英有熔蚀现象，黑云母常具扭动构造。基质以石英、斜长石、钾长石为主，粒度为 0.01～0.1 mm。副矿物以磁铁矿和磷灰石为主，锆石次之。岩浆侵入活动晚期以石英斑岩为主体，其出露面积约 0.35 km^2，主要位于矿区西部，其东与早期的花岗闪长斑岩接触，其西侵入于二叠纪至中三叠世地层中，并有较为强烈的爆破作用，形成了爆破角砾岩脉于岩体中。在岩体东部边缘与顶部常有早期花岗闪长斑岩的捕虏体。石英斑岩多为浅灰—灰白色，似角砾状或似角砾状-角砾状构造，斑状结构、碎斑结构。斑晶以石英、钾长石为主，石英常熔蚀呈浑圆状，而钾长石有序度仅 0.1。基质为细粒-霏细结构，以石英（大于 35%）、钾长石（25%）为主，斜长石较少。副矿物主要为磷灰石。该区与花岗闪长斑岩侵入有关的成矿作用主要发生在接触带，形成了不规则的矽卡岩带，少数在岩体的捕虏体内，矿化以铜为主。与石英斑岩侵入有关的成矿作用主要发生在岩体之中，呈不均匀浸染状分布，矿化以辉钼矿化为主。在这两次侵入与成矿过程中，岩体发生了不同程度的围岩蚀变：花岗闪长斑岩蚀变最强烈部位于岩体边缘，并以矽卡岩化与青磐岩化为主；而石英斑岩蚀变范围则较广，几乎遍及整个岩体。钻孔资料表明在深度 3～500 m 范围内石英斑岩都具有不同程度的泥化（吴良士等，1997）。

该矿床成矿围岩—石英斑岩中辉钼矿化比较普遍，并有两种产出方式：①细小鳞片状辉钼矿（直径小于 1 mm）呈浸染状镶嵌在石英斑岩的石英、钾长石等晶隙之中；②辉钼矿（直径在 1 mm 左右）与石英组成短细脉于石英斑岩的裂隙之中。从辉钼矿产出与形成特点看，其与石英斑岩形成时间应是十分接近的。辉钼矿可作为年龄测定的较理想对象，既可直接确定辉钼矿成矿年代，又可确定石英斑岩的成岩年代。为了详细研究成岩、成矿作用，在样品选取时将石英斑岩中浸染状辉钼矿与石英短细脉中辉钼矿分别进行选择与测定。由于该区辉钼矿粒度小（1 mm 左右）、分布不均匀，品位一般为 0.04%等因素，给矿物挑选增添了难度，但其共生矿物的特点明显不同：在石英细脉中辉钼矿共生矿物种类较少，主要为石英，并具明显的油脂光泽，而石英斑岩中浸染状辉钼矿共生矿物种类较多，石英不具油脂光泽，颜色偏暗，钾长石均已高岭土化。因而依据共生矿物的特点可将两种产出的辉钼矿准确地区分并选取出来。分别获得的石英脉与石英斑岩中辉钼矿 Re-Os 同位素组成如表 19-2 和 19-3 所示（吴良士等，1997），据表中所列数据用 Isoplot 拟合得到两条等时线年龄值：①石英细脉中辉钼矿等时线年龄值为(138.3±5.5)Ma（图 19-5）；

②石英斑岩中浸染状辉钼矿等时线年龄值为（138±21）Ma（图 19-6）。表中所列模式年龄为是样品^{187}Os减去等时线拟合得到的初始值^{187}Os后与^{187}Re相除由下式计算得到

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{^{187}Os}{^{187}Re} + 1\right) \quad (19-2)$$

表 19-2 石英脉中辉钼矿的 Re-Os 同位素测定结果

编 号	Re/(μg·g^{-1})(±2σ)	^{187}Re/(μg·g^{-1})(±2σ)	^{187}Os/(ng·g^{-1})(±2σ)	模式年龄/Ma
q_1	4.87±0.08	3.05±0.05	7.39±0.32	140.4
q_2	14.87±0.16	9.31±0.10	22.33±0.67	143.7
q_3	13.17±0.29	8.25±0.18	19.15±0.32	138.7
q_4	10.34±0.21	6.45±0.13	15.13±0.58	139.5
q_5	10.76±0.09	6.73±0.06	15.68±0.50	138.6

（据吴良士等，1997）

表 19-3 石英斑岩中浸染状辉钼矿的 Re-Os 同位素测定结果

编 号	Re/(μg·g^{-1})(±2σ)	^{187}Re/(μg·g^{-1})(±2σ)	^{187}Os/(ng·g^{-1})(±2σ)	模式年龄/Ma
C_1	4.44±0.10	2.78±0.06	6.60±0.11	142.4
C_2	9.01±0.11	5.64±0.07	13.01±0.17	139.4
C_3	5.24±0.11	3.28±0.07	7.74±0.51	141.9
C_4	3.57±0.03	2.23±0.02	5.34±0.20	143.1
C_5	5.58±0.01	3.50±0.07	8.65±0.32	148.8
C_6	8.42±0.15	5.27±0.09	12.05±0.87	138.1

（据吴良士等，1997）

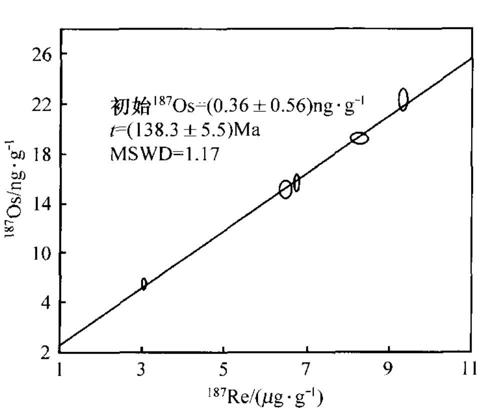


图 19-5 石英脉中辉钼矿 Re-Os 等时线图
（据吴士良等（1997）数据，成图）

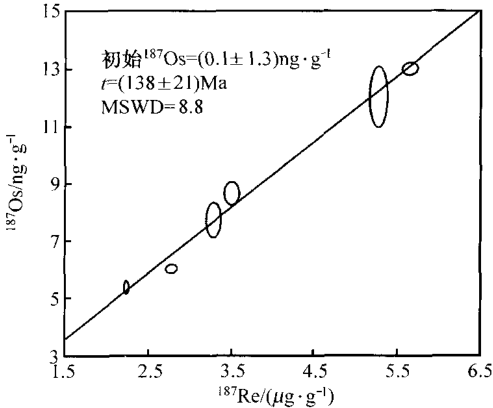


图 19-6 石英斑岩中浸染状辉钼矿 Re-Os 等时线
（据吴士良等（1997）数据，成图）

从图 19-5、19-6 可知，石英斑岩中浸染状辉钼矿的初始^{187}Os不均一，而石英脉中的辉钼矿具有较均一的初始^{187}Os。两者年龄值基本一致，不但反映了辉钼矿成矿时间，而且也接近于石英斑岩成岩时间。江西城门山矿区石英斑岩以往曾进行过年龄测定，年龄值为 120～103 Ma，但其测定对象均为全岩。据野外资料，石英斑岩泥化较为强烈，因此，全岩同位素年龄值不可能确切地反映石英斑岩形成年龄，相反，在很大程度上代表了它的蚀变年龄，而石英斑岩蚀变又与成矿作用有密切关系。已有资料表明石英斑岩在辉钼矿化之后又遭受了黄铁矿-黄铜矿化和黄铁矿-金矿化等二次面型的矿化作用。因此，上述石英斑岩 120～103 Ma 年龄值是与黄铁矿-黄铜矿化、黄铁矿-金矿化有关的石英斑岩蚀变年龄，而不是代表成岩年龄。

第二节　成矿物质来源

在确定成矿物质来源上，同位素示踪起着其他方法不可替代的作用。按示踪的同位素体系可分为：放射成因子体同位素、稳定同位素、稀有气体同位素。不同的同位素对成矿体系中的示踪中所揭示出的信息具有不同的含义，如稳定同位素、稀有气体同位素多数情况下反映了成矿流体或介质的特征，放射成因子体同位素组成，经常用来确定金属矿床中金属的来源。

一、稀有气体同位素示踪成矿流体

云南马厂箐铜矿是产在富碱斑岩体（似斑状碱性花岗岩、花岗斑岩和正长斑岩）内外接触带上的斑岩型铜矿床。矿石中的主要金属矿物有黄铜矿、斑铜矿、辉钼矿、黄铁矿和磁黄铁矿等，成矿温度约 250～430℃。矿区地层由下奥陶统细碎屑岩和泥盆系灰岩组成。出露面积 1.3 km^2 的马厂箐富碱斑岩体即侵入于这些地层中。该岩体属于哀牢山-金沙江富碱侵入岩带的组成部分，成岩时代约 49～33 Ma，是在第三纪的裂谷环境中由幔源母岩浆上侵并同化地壳围岩的产物（胡瑞忠等，1997）。

铜矿床含矿石英脉内黄铁矿中流体包裹体的氦同位素组成如表 19-4 所示。

由于氦在大气中的含量极低，不足以对地壳流体中氦丰度与同位素组成产生明显影响；同时样品采自地下坑道排除了宇宙射线产生的^3He对样品的可能影响。因此，该铜矿床中的氦只有两个可能的来源，即地幔与地壳。我们知道上地幔的$^3He/^4He$比值为 6～9 R_a，大陆地壳的$^3He/^4He$比值由于 U、Th 的放射性衰变产生的 α 粒子（^4He）及^6Li吸收中子后变成^3H并放出 α 粒子，而^3H则衰变成^3He，这样地壳中的典型$^3He/^4He$比值为 0.007～0.02 R_a。研究表明，该区的 U、Th、Li 含量与地壳平均组成类似，地壳产生的$^3He/^4He$比值应与典型地壳值相当。由表 19-4 所列的氦同位素组成，以上幔$^3He/^4He$比值为 6 R_a、地壳端员为 0.01 R_a 以二端员模式计算得到的地幔流体在该矿床包裹体中所占比例为 6%～35%，平均为 25%。

二、成矿金属的来源示踪

（一）Re-Os 同位素

随着 Re-Os 同位素体系逐步应用于岩浆型矿床的研究中，许多过去认为是典型幔源物质为主的岩浆型矿床，实际上都有不同程度的地壳物质参与（熊永良，1994）。

南非的Bushveld岩体的侵入年龄为2050Ma，此时地幔的$^{187}Os/^{186}Os$比值应为0.936，

表 19-4 云南马厂箐铜矿含矿石英脉内黄铁矿中流体包裹体氦同位素组成

样品号	压碎序次	$^{3}He/(10^{-14}cm^{3}\cdot g^{-1})$	$^{4}He/(10^{-8}cm^{3}\cdot g^{-1})$	R_c/R_a^*
HM-60	1	8.9±0.46	4.23±0.21	1.51+0.11
	2	1.53±0.10	0.54±0.03	2.05±0.17
	3	1.22±0.06	0.42±0.02	2.08±0.15
	总量	11.60±0.60	5.19±0.26	1.57±0.11
HM-7	1	16.90±0.90	7.51±0.38	1.62±0.12
	2	10.30±0.60	4.97±0.25	1.49±0.11
	总量	27.10±1.43	12.50±0.62	1.56±0.11
HM-72	1	2.70±0.15	1.28±0.06	1.52±0.11
	2	0.69±0.07	0.26±0.01	1.91±0.22
	总量	3.39±0.19	1.54±0.08	1.58±0.12
HM-73	1	12.10±0.71	5.08±0.25	1.71±0.13
	2	3.52±0.19	1.33±0.07	1.90±0.14
	总量	15.60±0.89	6.41±0.32	1.75±0.13
HM-52	1	0.88±0.08	0.71±0.04	0.89±0.09
	2	3.46±0.21	2.24±0.07	1.11±0.09
	总量	4.34±0.26	2.95±0.15	2.06±0.08
HM-15	1	0.40±0.07	0.64±0.03	0.46±0.08
	2	0.27±0.01	0.23±0.01	0.83±0.06
	总量	0.67±0.08	0.87±0.04	1.29±0.07
HM-11	总量	1.05±0.09	1.45±0.07	0.52±0.05

* R_c 为样品的 $^{3}He/^{4}He$ 比值，R_a 为大气的 $^{3}He/^{4}He$ 比值 $=1.399\times10^{-6}$。（据胡瑞忠等，1997）

而除了测定的两个硫锇矿样品的 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值接近当时的地幔值以外，所有的硫钌锇矿样品的锇同位素比值均高于当时的地幔值，甚至高于现代地幔值。这种锇同位素特征表明 Busheveld 矿床并不完全像以前所认为由岩浆结晶分异或岩浆不混熔作用简单地形成。其形成机制至少有三种可能的机制：①地壳的放射成因锇在亚固相线的条件下由热液流体带入岩浆体系；②Bushveld 矿床的岩浆同化了数量可观的地壳物质；③Bushveld 杂岩体的最后侵位及冷却前，在一个巨大的含锇很高的 Re-Os 封闭体系岩浆中经历了 20～30 Ma的演化历史，这是因为其母体岩浆为科马提质岩浆（含锇为 1～2 ng/g），这种母岩浆同化地壳物质需要同化年龄为 3.3 Ga 的硅铝质地壳达 60％才能解释所观测到的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比值（熊永良，1994）。

加拿大安大略省的 Sudbury 铜-镍硫化物矿床的 Re-Os 等时线得到的 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值具从 4.64±0.25 到 7.55±0.38 的较大变化。这种大的变化说明矿石中的锇与其他铂族元素至少有两种来源，即幔源玄武岩熔体与古老地壳熔体的混合，且锇主要来源于古老地壳熔体。同时，根据矿石中的锇含量与锇同位素组成，地壳锇在这些矿石中所占比例在 50％到大于 90％之间变化。由于该杂岩体的 ε_{Nd} 平均为 −7.5，一些研究者提出 Sudbury 矿床是陨石撞击成的（熊永良，1994）。

美国蒙大拿州的静水铜镍硫化物矿床的杂岩体岩性由超镁铁质岩和斜长岩质岩石组成，超镁铁质岩石的 ε_{Nd} 为 $-3.2 \sim 0.8$，$^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值为 0.88 左右（接近陨石的比值 0.92），而斜长岩质岩石的 ε_{Nd} 为 $0.7 \sim 1.7$，$^{187}O/^{186}Os$ 初始比值为 1.13 左右。因此，超镁铁质岩石可能源于大陆岩石圈地幔；而斜长岩质岩石则或源于受到地壳物质污染的玄武岩浆，或者是玄武岩在地壳熔融形成的。全岩、铬铁矿及辉钼矿的 Re-Os 同位素体系的研究表明，辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 2740 ± 80 Ma 与岩体的 Sm-Nd 等时线年龄（2701 ± 8 Ma）基本是同时的，与辉钼矿有关的热液活动是在岩浆结晶之后就立即出现了，这种热液携带了地壳成因的 Re 和 Os，并与岩体进行了相互作用，从而导致了 $^{187}Os/^{186}Os$ 初始比值的较大范围变化（熊永良，1994）。

（二）Pb 同位素

1. 滇中中生代砂岩型铜矿

云南中部六苴型砂岩型铜矿分布于康滇古大陆裂谷滇中中生代红色盆地上白垩纪马头山组六苴段中，规模较大的有大姚、牟定、广通矿区。六苴矿区的含矿段为六苴下亚段，其岩性可分为下紫色层中厚层状中细粒砂岩、中部浅色的灰白色中粗粒砂岩为主要的铜矿体赋存层、上紫色层为中厚层细粒砂岩。矿床呈层状、透镜状沿层产出，金属矿物以辉铜矿为主，斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿次之。在后期成矿构造发育地段见脉状矿体分布于断裂带中，矿石呈斑点状、团块状、脉状、细脉状构造，显示出改造作用富集特点。

分别对成岩期（层状、浸染状）和改造期（脉状）矿石中金属硫化物和围岩的铅同位素组成。围岩分别用全岩（紫色层和浅色层）及成岩期胶结物进行测定，共有数据 32 个，如表 19-5 所示（陈好寿，1994）。模式年龄计算用 Tatsumoto 等（1973）的参数，地球年龄取 4550 Ma。从表中所列结果可知，除个别样品的模式年龄为正值外，其余均为负值，说明这些样品的铅非单阶段演化成因，而可能具复杂的形成过程；矿石与围岩的铅同位素组成（图 19-7）及模式年龄上并不存在明显的差别，总体上脉状矿石与胶结物的特征更为相似，以相对较低的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值为特征；层纹状与浸染状矿石与围岩的特征更为接近，以相对较高的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值、$^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值变化范围相对较小。这些说明成岩期层纹状、浸染状矿石的成矿物质主要来自围岩；改造期脉状矿石一方面通过成矿溶液从基底带来古老铅；另一方面后期热液改造既改造了矿石，也改造了围岩，可能有深源物质的加入。

对该砂岩铜矿的成因和物质来源存在很大的争议，如同生成矿论、沉积成岩论、后生成矿论、陆源汲取成矿论、热液成矿论、岩浆热液成矿论等。概括起来，在铜来源上有陆源（围岩、古陆及基底岩石）和岩浆源之争，成矿热液有地下水、卤水和岩浆热液之争。目前普遍接受的是沉积-改造论（冉崇英，1990）。

冉崇英（1990）指出，六苴矿床的层状矿体沿层整合产出，矿石呈条带状、层纹状构造，金属硫化物胶结碎屑，有球状黄铁矿分布，足以充分显示其为成岩作用生成；脉状矿体受断裂控制，矿石块状、脉状构造沿节理分布，系改造成因。该类矿床的成矿过程是：二叠纪时是活化型裂陷作用的强烈扩张期，幔源型铁镁质岩浆大规模侵入与喷溢，对中生代铜矿提供了矿质；裂陷作用的剧烈沉降高潮时期，沉积了巨厚的晚三叠纪—侏罗纪红层，是铜的“近源”矿源层；晚侏罗纪—白垩纪是裂谷萎缩期，断陷盆地缩小，沉积了含铜建造，形成多层铜矿；至早始新世末期四川运动使裂谷完全封闭和消亡，并导致已形成

表 19-5　云南大姚铜矿床的铅同位素组成

样　号	样品名称	产地及产状	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$\frac{w(Pb)}{\mu g \cdot g^{-1}}$	模式年龄/Ma	μ	ω	κ
FN1	辉铜矿	成岩期层纹状	18.436±0.010	15.648±0.010	38.746±0.025	16	−388	8.42	34.15	4.08
Fs-3	辉铜矿	成岩期层纹状	19.231±0.009	15.679±0.008	43.654±0.034	18.6	−1050	8.44	46.78	5.58
Fs-5	辉铜矿	成岩期层纹状	18.651±0.003	15.682±0.003	39.757±0.018	20	−523	8.47	36.98	4.40
429	辉铜矿	成岩期层纹状	18.516±0.018	15.711±0.017	39.160±0.041	17.5	−364	8.52	35.83	4.23
6	辉铜矿	成岩期浸染状	18.383±0.004	15.626±0.002	38.684±0.005	30	−374	8.39	34.00	4.08
19	辉铜矿	成岩期浸染状	18.545±0.010	15.677±0.020	39.078±0.020	15.4	−439	8.46	35.05	4.17
21	辉铜矿	成岩期浸染状	18.433±0.010	15.621±0.010	39.241±0.010	18.6	−425	8.38	35.73	4.29
五 11	辉铜矿	成岩期浸染状	18.539±0.001	15.692±0.001	38.890±0.006		−412	8.49	34.53	4.09
306	辉铜矿	改造期脉状	18.131±0.002	15.690±0.002	38.353±0.007	28	−72	8.51	34.67	4.10
306	孔雀石	改造期脉状	18.060±0.004	15.626±0.004	38.062±0.010		−100	8.41	33.36	3.99
311	辉铜矿	改造期脉状	18.427±0.008	15.677±0.007	38.651±0.020	31	−338	8.47	34.10	4.05
615	辉铜矿	改造期脉状	18.075±0.001	15.698±0.001	38.239±0.004		−15	8.53	34.61	4.08
FN2	孔雀石	改造期脉状	18.065±0.005	15.711±0.005	38.356±0.010		10	8.55	35.24	4.15
FN2	辉铜矿	改造期脉状	18.015±0.005	15.655±0.004	38.088±0.009	20	−23	8.46	33.96	4.04
FN3	辉铜矿	改造期脉状	18.441±0.002	15.604±0.002	38.512±0.004	27.8	−458	8.35	32.87	3.96
Fs5	全岩	紫色层	18.500±0.002	15.635±0.003	38.865±0.004		−462	8.40	34.13	4.09
C1	全岩	紫色层	18.871±0.010	15.720±0.003	39.374±0.005		−658	8.52	34.79	4.11
L8	全岩	紫色层	18.504±0.002	15.629±0.002	38.708±0.004		−475	8.39	33.49	4.02
Fe8	全岩	紫色层	18.408±0.002	15.595±0.003	38.500±0.002		−442	8.34	32.92	3.97
L7	全岩	紫色层	18.509±0.002	15.611±0.002	38.692±0.009		−507	8.36	33.24	4.00
Fe5	全岩	浅色层	18.562±0.001	15.632±0.001	38.755±0.004		−521	8.39	33.39	4.01
Fe4	全岩	浅色层	18.588±0.002	15.667±0.001	38.860±0.006		−491	8.45	33.94	4.04
Fe2	全岩	浅色层	18.644±0.001	15.644±0.002	38.883±0.004		−575	8.41	33.54	4.02
Fe5	全岩	浅色层	18.492±0.020	15.629±0.004	38.667±0.010		−464	8.39	33.40	4.01
Fe7	胶结物	成岩期浅色层	18.097±0.001	15.609±0.001	38.145±0.003		−154	8.38	33.34	4.00
L5	胶结物	成岩期紫色层	18.173±0.001	15.654±0.001	38.337±0.004		−156	8.45	34.06	4.06
429	胶结物	成岩期层纹状	18.089±0.002	15.613±0.002	38.146±0.002		−142	8.39	33.42	4.01
F56	胶结物	成岩期层纹状	18.109±0.002	15.637±0.001	38.236±0.007		−126	8.42	33.86	4.05
FN1	胶结物	成岩期层纹状	18.175±0.006	15.724±0.006	38.508±0.020		−62	8.57	35.35	4.15
Fs-3	胶结物	成岩期层纹状	18.084±0.006	15.609±0.009	38.130±0.030		−143	8.38	33.35	4.01
19	胶结物	成岩期浸染状	18.355±0.007	15.773±0.008	38.818±0.030		−144	8.64	35.99	4.19
21	胶结物	成岩期浸染状	18.129±0.003	15.624±0.002	38.253±0.008		−160	8.40	37.72	4.04

（据冉崇英，1990）

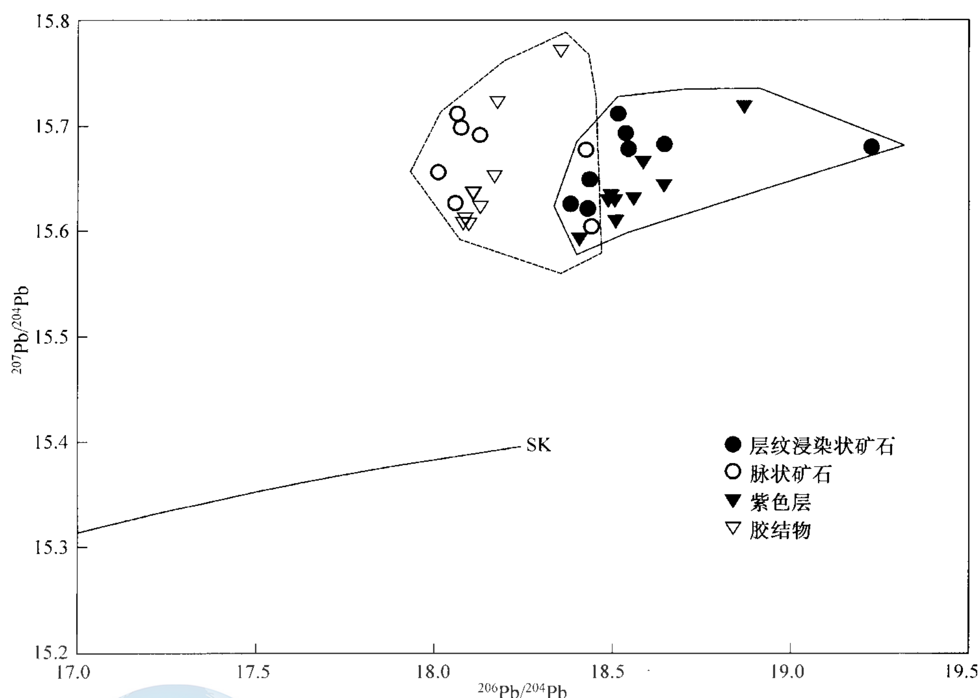


图 19-7　云南六苴砂岩型铜矿床矿石、围岩铅同位素组成特征

（据冉崇英（1990）数据成图）

SK—Stacey 与 Kramers 两阶段铅演化曲线

的层状与浸染状铜矿受到改造。铅同位素组成显示了壳幔混源的特征。包裹体同位素研究表明，成矿流体为来自大气降水的中低温热卤水。因此，成矿机理可概括为：陆源岩石风化沉积→热卤水成岩成矿→深源矿质加入改造富集。

2. 内蒙古白云鄂博铁-铌-稀土矿床

内蒙古白云鄂博铁-铌-稀土矿床是我国最大的稀土矿床，位于华北陆块与大兴安岭造山带的过渡带上。矿区出露最老地层属古元古代色尔腾山群，主要由斜长绿泥片岩、石英黑云绿泥片岩、角闪斜长片麻岩及混合岩组成。其上不整合覆盖中元古界白云鄂博群，该群岩性以陆源碎屑砂泥质建造为主，夹有薄层碳酸盐沉积，是一长期海进层序，沉积环境由三角洲-海滩，经滨海，再经滨海-浅海直到海水深度较大的浅海-半浅海。从下部向上依次划分为都拉哈拉组、尖山组、哈拉霍疙特组、白音宝拉格组、呼吉尔图组。白云鄂博铁-铌-稀土（Fe-Nb-REE）矿床赋存于区域南部白云鄂博群尖山组的上部。矿区侵入岩类以花岗岩类为主，呈岩基大面积分布于白云鄂博矿区的南部；其次是辉长岩，呈小岩株和岩墙产出，此外还有各类中基性、碱性和酸性岩脉。对白云鄂博矿床的主矿、东矿、西矿矿石样品的铅同位素分析结果如表 19-6 所示（张宗清等，2003）。

根据表中所列数据，如果这些矿石均形成于 1400～1000 Ma 前，计算这些样品 1200 Ma前的铅同位素组成，发现一些矿石的$^{208}Pb/^{204}Pb$值为负或低于陨硫铁的组成值，从这一方面说明白云鄂博的矿石不是一次从单一来源形成的。

表 19-6　白云鄂博矿床主矿、东矿、西矿矿石样品及变质沉积岩、侵入岩脉的铅同位素分析结果

样品	样品类型/采样点	$w(U)/\mu g \cdot g^{-1}$	$w(Th)/\mu g \cdot g^{-1}$	$w(Pb)/\mu g \cdot g^{-1}$	μ	ω	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
B9113	赤铁矿/东矿	0.5	370	23	2.037	1.558×10^3	16.3383±26	15.2691±26	75.65±13
B9118	磷灰石/东矿	0.6	22	64	0.5617	0.2128	16.2274±31	15.2818±35	36.7981±88
B9120	萤石/东矿	2.4	222	29	6.225	5.95×10^2	16.7020±42	15.2639±41	53.979±16
B9440	萤石霓石/主矿	0.3	502	75	0.2649	4.58×10^2	16.4639±31	15.3164±31	43.7874±92
B9450	白云岩/西矿	7.2	60	1500	0.2867	2.469	16.1569±56	15.3223±74	36.611±20
B9451	萤石/西矿	1.6	296	538	0.1830	34.99	16.0756±24	15.2729±29	38.9296±78
B9452	萤石黑云母/西矿	5.1	336	43	8.487	5.777×10^2	16.9173±32	15.3283±38	49.475±12
B9453	钠闪石萤石/西矿	1.3	128	293	0.2726	27.73	16.4209±30	15.3014±38	38.333±11
B2076	灰色块状矿/西矿	0.2	1100	1300	9.242×10^{-3}	52.52	16.0285±75	15.2423±114	37.213±31
B2082	白色白云岩/西矿	0.3	27	184	9.709×10^{-2}	9.029	16.0375±24	15.2433±24	36.5997±62
B2084	黄绿色白云岩/西矿	0.2	392	561	2.148×10^{-2}	43.51	16.1038±18	15.2829±20	37.3165±48
B2086	深灰色块状矿/西矿	1.3	208	3500	2.224×10^{-2}	3.677	16.3441±56	15.3274±61	36.588±18
B9131	白云岩/主矿	0.3	162	372	4.761×10^{-2}	265.7	15.8781±75	15.2443±91	36.166±25
B9143	白云岩/东矿	4.3	159	50	5.439	207.8	16.1504±21	15.2566±29	40.4283±86
B9157	白云岩/菠萝头	2	77	126	0.9651	38.39	17.1736±34	15.3488±34	36.8076±99
B9138	白云岩/主矿	0.5	138	159	0.1901	54.22	16.1426±29	15.2529±35	37.534±11
B9435	钠闪石包体/主矿	1.9	96	536	0.221	11.544	18.287±17	15.242±20	37.643±52
B9413	色尔腾山群片麻岩	1.2	13	7.9	9.821	1.10×10^2	17.7421±42	15.5091±43	40.5392±142
B9415	白云鄂博群长石石英砂岩	2.4	21	5.9	31.69	2.87×10^2	21.3602±41	15.8066±32	51.9353±104
B9419	白云鄂博群炭质板岩	0.6	11	8.8	4.245	80.414	17.2087±22	15.3685±22	38.4474±58
B9420	白云鄂博群泥灰岩	1.4	12	6.8	14.75	1.31×10^2	22.5332±34	15.9182±27	43.4369±74
B9421	白云鄂博群泥灰岩	1.1	13	7.8	9.164	1.12×10^2	18.1884±22	15.6027±20	40.3816±52
B9434	白云鄂博群含长石石英砂岩	0.5	1.5	11	2.803	8.688	17.4441±30	15.4551±43	37.4380±94
B9155	霓长岩/矿区北部	4.8	53	266	1.068	12.182	15.9043±48	15.2697±56	36.2752±141
B9156A	霓长岩/矿区北部	0.5	19	29	1.044	40.988	16.0563±35	15.2647±34	37.7170±83
B9256B	碳酸岩/矿区北部	6.9	1500	426	1.062	2.39×10^2	16.0467±16	15.2691±17	43.5229±52

（据张宗清等，2003）

张宗清等（2003）的研究表明，白云鄂博矿区遭受过多幕地质作用。第一个强烈地质事件发生在 2500 Ma 前，它们是由白云鄂博群中保存的大量近于 2500 Ma 的锆石年龄所揭示出来的。在主矿北的含长石石英砂岩中 1873 Ma 的锆石 U-Pb 年龄、苏蒙图的变质长石石英砂中 1849 Ma 的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄，说明了该区第二个强烈的地质事件。主矿、东矿的铁-铌-稀土矿石 1305 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄，主矿、东矿、菠萝头白云岩 1273 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄，主矿、东矿铁-铌-稀土矿石与白云岩矿物样品 1250～989 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄，侵入地层的碳酸岩脉 1240 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄与其中钠闪石 1209 和 1260 Ma 的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 坪年龄，主矿、东矿富钾板岩 1023 Ma 及黑云母岩的 1360 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄记录了该区第三期强烈的地质事件。白云鄂博矿区西矿铁-铌-稀土矿石、铌-稀土矿石、白云岩 809 Ma 的 Sm-Nd 等时线年龄记录了该区第四期强烈的地质事件。第五期强烈的地质事件发生于加里东期，主矿、东矿、西矿铁-铌-稀土矿石样、白云岩样品、板岩样品的 Rb-Sr 等时线年龄都处于此期，年龄为 331.6～422 Ma；矿石样品的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 坪年龄为 317～437 Ma；稀土矿物的 Th-Pb 年龄也处于此期；主矿工业开采的铁矿石组合样中分选出的独居石的 Th-Pb 年龄为 441.8 Ma；赛音乌斯北矿碳质板岩样品 Rb-Sr 等时线年龄为 443 Ma。第六期强烈地质事件发生的年龄在 250 Ma 左右，由主矿南黑云母花岗岩 249 Ma 的 Rb-Sr 等时线年龄、辉长岩 258.8 Ma 的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄记录下来。

将表 19-6 中各样品的现今铅同位素组成，据其 $^{238}U/^{204}Pb$、$^{232}Th/^{204}Pb$ 值，计算出 1200 Ma 前的铅同位素组成投于 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 图解（图 19-8）中。从图中可以发现：东矿、主矿、西矿、菠萝头的矿石样品多数位于变质沉积岩与火成岩脉两个端员间，主矿个别样品具非常高的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值，可能是富铀贫钍流体交代作用的结果。由于一些样品的 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值校正到 1200 Ma 前，其比值为负或低于陨硫铁的值，说明它们可能是更晚阶段形成的产物，由于 500 Ma 前在该区存在强烈的地质作用事件，将各样品

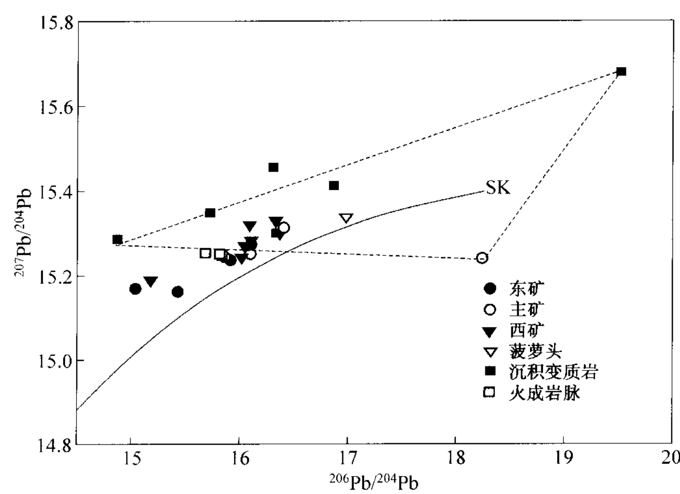


图 19-8　白云鄂博矿石及有关岩石的 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 图解

（据张宗清等（2003）数据重新作图）

校正到 1200 Ma 前

的同位素组成校正 500 Ma 前，结果如图 19-9、19-10 所示。从图 19-9、19-10 可以看出霓长岩、碳酸岩（火成岩脉）作为成矿物质的一个低$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$值的端员更加明显，大多数样品均可以沉积变质岩与碱性火成岩之间的混合加以解释，个别矿石样品远离混合线可以由富铀贫钍的流体交代作用来解释，它是主矿中的钠闪石包体。由于主要矿石的铅同位素组成与火成碳酸岩的更为接近，因此，成矿物质主要来自碳酸岩岩浆的活动，不排除混入少量的沉积变质地层，并且后期的交代作用对部分矿石的铅同位素组成有明显的影响。张宗清等(2003)综合Nd、Sr、Pb同位素和强不相容微量元

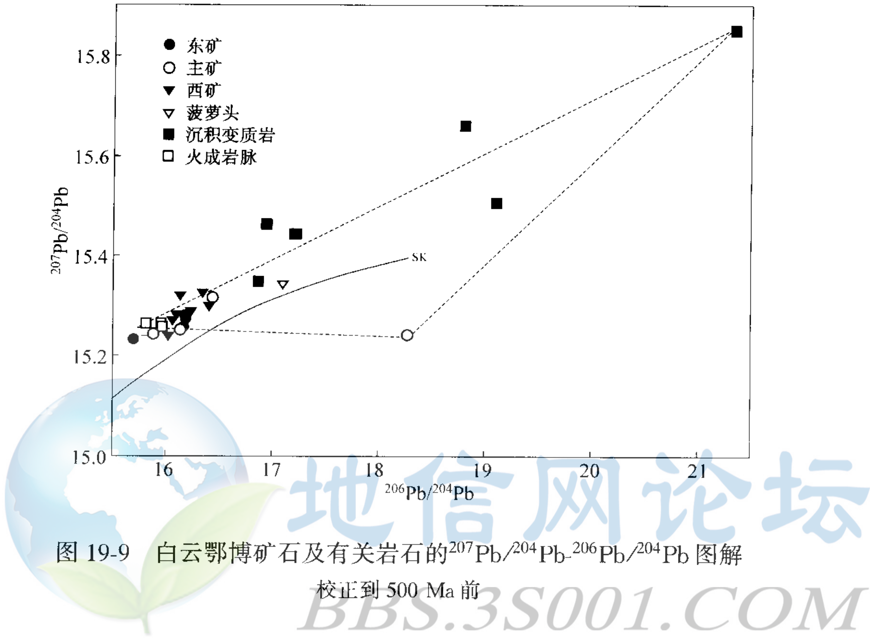


图 19-9　白云鄂博矿石及有关岩石的$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$图解

校正到 500 Ma 前

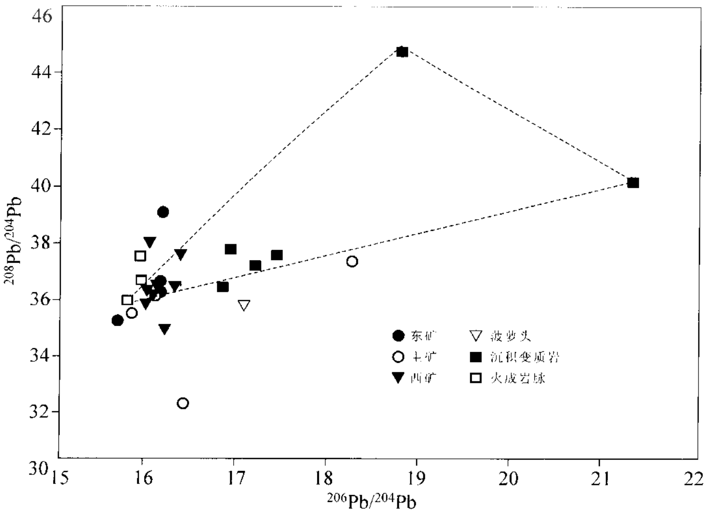


图 19-10　白云鄂博矿石及有关岩石的$^{208}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$

（据张宗清等，2003）

校正到 500 Ma 前

素特征，认为白云鄂博矿床的成矿物质可能来自地幔深部，其碳酸岩岩浆的形成可能与地幔柱岩浆活动有关。

第三节　成矿流体性质与成矿物理化学条件

在热液矿床中存在大量的硅酸盐、硫化物或硫酸盐等矿物，它们或者作为脉石矿物，或者本身就是矿石矿物。这些矿物或矿物对、矿物包裹体的稳定同位素组成一方面可依据适当的同位素地质温度计计算出矿物平衡共生温度；另一方面，当温度如果由包裹体测温确定时，依据寄主矿物的同位素组成便可计算出成矿流体的同位素组成，从而确定成矿流体的性质。

一、钨、锡矿床

张理刚（1997）对石英脉型钨矿床中石英与黑钨矿氢氧同位素组成进行了较系统的总结，结合成矿温度资料，计算出成矿流体的 $\delta^{18}O$ 值主要分布于 +4.5‰～+7.5‰之间，石英包裹体水的 δD 值主要在 −40‰～−65‰之间；与原始岩浆水的氢氧同位素组成相比，成矿流体的 δD 值要高 20‰、$\delta^{18}O$ 要低 4‰左右。对西华山等大脉型钨矿床主要成矿阶段的成矿流体来源，至少有三种模式：

1. 大气降水模式

中生代大气降水（δD= −70‰，$\delta^{18}O$= −10‰）与含钨花岗岩发生平衡交换作用，在 350℃条件下，如果 W/R=0.01 左右，则它所产生的 $\delta^{18}O^f_{水}$ 与 $\delta D^f_{水}$ 值分别达 +6‰和 −50‰左右，正好与西华山、大吉山等脉钨矿的值吻合。如果中生代大气降水与近代大气降水相近，不论 W/R 值如何改变，均不可能演化为大脉型钨矿床成矿流体。

2. 原始岩浆水模式

原始岩浆水（δD= −70‰，$\delta^{18}O$= +10.5‰）与含钨矿花岗岩的平衡交换作用，在 300℃左右的温度条件下，如果 W/R=0.01，那么它所形成的 $\delta^{18}O^f_{水}$ 与 $\delta D^f_{水}$ 值分别达 +6‰和 −50‰左右，正好与西华山、大吉山等脉钨矿床成矿流体的值相吻合。

3. 混合模式

如果中生代大气降水与原始岩浆水直接混合，那么在高的 W/R 值条件下，两者混合不可能产生脉状钨矿成矿流体的值，因为不管两者以何比例，混合后的 δD 值还是 −70‰左右。另外两种可能是：①在 300℃和 W/R=0.01 条件下，再平衡岩浆水与平衡交换后的中生代大气降水混合，其比例各占 50%；②原始岩浆水与 $\delta D \geq -40‰$ 的平衡交换（W/R=0.1）后的大气降水混合，其混合比例取决于大气降水的 δD 值，如果大气降水的 δD 值低于 −70‰，则混合模式不能解释成矿流体的同位素组成。

以上三种模式中最易被接受的是与含钨矿花岗岩的原始岩浆水演化而来的再平衡岩浆水模式，即在温度 300℃和 $W/R \approx 0.1～0.01$ 条件下，原始岩浆水与含钨花岗岩平衡交换后形成岩浆水模式。这一模式中温度稳定在 300℃左右和 $W/R \approx 0.1～0.01$ 的岩浆水条件是很容易被人们接受的。相反，如果是中生代大气降水进行平衡交换，那就很难理解那么多矿床为什么 W/R 值竟如此一致，均为 0.1～0.01！而且温度必须达 350℃左右（比实际成矿温度稍高）。钨矿脉中成矿流体的来源不是就地附近，而是在岩浆侵入后向深部冷凝退缩过程中，深部未凝固的岩浆不断富集并连续上升，对上部已凝固的岩石发生小

W/R 值的连续交换过程。

西华山、大吉山、千亩田等脉钨矿床晚期无矿石英脉和碳酸盐脉，其矿化水的同位素组成紧靠雨水线，且随纬度升高而降低。表明来自当时局部大气降水，并且华南中生代大气降水 δD 值不可能高达 −40‰左右（张理刚，1997）。

以沃西、西安、沧浪坪、郭家冲为代表的层状钨-锑-金矿床，石英的氧同位素明显富集 ^{18}O，δ^{18}O 值变化于 +15.3‰～+21.7‰之间。沃西矿床中个石英—黑（白）钨矿矿物，2 个石英的 δ^{18}O 值分别为 +16.5‰、+16.7‰，而 2 个钨矿物的 δ^{18}O 均为 +3.6‰。对包裹体均一化测温得到的最佳温度为 200℃，由石英—黑钨矿氧同位素平衡方程：$1000\ln\alpha_{石英-黑钨矿} = 2.28 \times 10^6 T^{-2} + 2.2$ 计算得到的平衡温度为 186℃左右。因此，氧同位素平衡温度可能代表了变质重结晶温度。据包裹体均一温度与石英−水平衡关系计算得到平衡流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值高达 +10‰。这说明沃西矿床的成矿流体不可能来自岩浆水（张理刚，1997）。

丁悌平（1997）对中国锡矿床的氢、氧同位素组成进行了较系统的总结，锡石的 δ^{18}O值为 +1.0‰～+8.9‰，多数分布于 +3.0‰～+7.0‰；与锡石共生的石英其 δ^{18}O 值均在 +4.2‰～+24.0‰的范围内，多数为 +7.0‰～+14.0‰。花岗岩的 δ^{18}O 值处于有关矿床锡石和石英的 δ^{18}O 值的变化范围之间。绝大多数石英−锡石共生矿物对的 $\Delta^{18}O_{石英-锡石}$ 值变化于 6‰～+12‰，由石英−锡石对的氧同位素地质温度计计算出的平衡温度在 235～569℃的范围内，多数集中于 420～470℃。

根据石英−水的氧同位素分馏曲线，由石英的 δ^{18}O 值和温度数据，可计算得到石英沉淀时成矿流体的 δ^{18}O 值。计算结果表明中国锡矿成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值可分为两类：一类是 $\delta^{18}O_{H_2O} < +8‰$，代表着中国多数锡矿床，包括斑岩型、云英岩型、矽卡岩型与石英脉型；另一类是 $\delta^{18}O_{H_2O} > +8‰$，这类矿床为数不多，它们均产在富含碳酸盐的沉积地层中，以东坡和大厂为代表，其成矿溶液与 δ^{18}O 高的围岩进行了强烈的氧同位素交换（丁悌平，1997）。

在共生锡石和石英的流体包裹体的研究中发现，锡石流体包裹体的 δD 值往往明显低于石英的，其可能原因是流体包裹体爆裂过程中锡石与包裹体发生了某种反应，从而影响 δD 的测定结果。因此，一般用石英中的流体包裹体的 δD 测定结果来讨论流体的同位素组成特征。中国各锡矿成矿流体的 δD 值与矿床地理位置有明显的关系。南岭地区的锡矿床，包括大厂、东坡和银岩，其成矿流体的 δD 值在 −48‰～−73‰之间，与正常岩浆水的 δD 值范围相重合，也与该地区中生代雨水的 δD 值分布范围是一致的；滇西与滇东南地区的锡矿床成矿流体的 δD 值较南岭地区的变化大，为 −60‰～−117.2‰，由黑云母 δD 值计算出的岩浆水 δD 值范围为 −53.7‰～−64.7‰，中新生代大气降水的 δD 值为 −70‰～−110‰，因此，成矿流体的 δD 值上限接近当地岩浆水，而下限与当地大气降水一致；新疆东准噶尔的锡矿床，萨惹什克矿区的成矿流体 δD 值为 −83.8‰～−77‰、贝勒库都克矿区的成矿流体 δD 值为 −91.6‰～−91.8‰，它们均接近原生岩浆的 δD 值范围的下限（丁悌平，1997）。

二、铁矿床

中国的铁矿床主要有矿石太古宙沉积变质型条带状磁铁石英岩铁矿床，元古宙沉积变

质型铁矿床，古生代沉积型和岩浆型铁矿床，中生代接触交代型、岩浆型和火山岩型铁矿，新生代风化淋滤型和残坡积型铁矿床（魏菊英，1997）。太古宙铁矿床其储量约占我国铁矿总储量的50%，其中最著名的是辽宁弓长岭鞍山式铁矿与冀东铁矿。

弓长岭铁矿床位于华北克拉通辽东南中部。含矿岩系为鞍山群，为一套角闪岩相岩石组合，条带状磁铁石英岩与斜长角闪岩互层，其间夹有云母石英片岩。对该矿床的石英与平衡共生的磁铁矿进行了氧同位素测定，结果如表19-7所示。

表 19-7 弓长岭铁矿共生石英-磁铁矿的氧同位素组成

序 号	样品号	$\delta^{18}O$/‰		$\Delta^{18}O$/‰	温度/℃
		石英	磁铁矿		
1	弓Ⅱ15-10	9.0	−4.1	13.1	361
2	弓Ⅱ15-12	9.2	−1.7	10.9	422
3	弓Ⅱ15-16	15.5	3.4	12.1	387
4	弓Ⅱ15-25	16.1	5.6	10.5	435
5	弓Ⅱ16-3	8.6	−4.3	12.9	366
6	弓Ⅱ16-6	7.5	−2.8	10.3	442
7	弓Ⅱ28-2	12.3	−4.0	16.3	295
8	ZK253-27	10.2	−2.3	12.5	376
9	ZK253-35	9.3	−1.4	10.7	429
10	ZK253-41	9.5	−3.2	12.7	371
11	ZK253-44	8.9	−0.8	9.7	464
12	ZK253-45	9.0	−2.0	11.0	419
13	ZK253-56	10.7	1.3	9.4	476
14	ZK253-60	10.7	0.5	10.2	446
15	ZK305-16	8.6	−3.6	12.2	384
16	ZK305-17	10.7	−1.1	11.8	395
17	ZK305-20	11.7	1.7	10.0	453
18	ZK305-21	8.4	0.4	8.0	538
19	ZK305-24	12.2	0.7	11.5	404
20	ZK11-3	13.1	1.8	11.3	410
21	ZK11-5	15.9	4.2	11.7	398

注：温度公式为 $1000\ln\alpha_{石英-磁铁矿}=5.27\times10^6/T^2$。（据魏菊英，1997）

计算结果表明，温度在295～538℃之间，多数矿物对计算出的平衡温度在400～500℃之间，因此，弓长岭铁矿床的变质成矿温度主要在400～500℃之间。

参 考 文 献

陈好寿．1997．铅锌矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，410～428

陈好寿．1994．同位素地球化学研究．杭州：浙江大学出版社，1～340

陈岳龙，罗照华，刘翠．2000．对扬子克拉通西缘四川康定～冕宁变质基底的新认识—来自 Nd 同位素的证据．地球科学．26(3)：279～285

陈岳龙，杨忠芳．1997．一个由分馏引起的 Sm～Nd 模式年龄误差公式的更正．地质论评，43(1)：52～57

陈民扬，庞春勇，肖孟华，郭新生．1997．铜矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，376～409

陈锦石．1997．同位素地层学和地质事件．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，49～63

陈文正．1997．天然气同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，485～527

丁悌平．1997．锡矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，267～286

段玉成．1997．煤同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，528～538

格里年科 BA，格里年科 JIH．1980．硫同位素地球化学．赵瑞译，宋炳忠、杨承运校．北京：科学出版社，235p.

洪业汤，曾毅强，姜洪波，刘广深等．1994．两河流域—两类硫循环系统的同位素地球化学证据．见：中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室研究特辑(1988～1994)．北京：环境科学出版社，55～64

胡霭琴，王中刚，涂光炽．1997．新疆北部地质演化及成岩成矿规律．北京：科学出版社，246

胡瑞忠，毕献武，邵树勋，Turner G，Burnard P G．1997．云南马厂箐铜矿床氦同位素组成研究．科学通报，42(14)：1542～1544

李耀菘．1997．铀矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，287～313

廖永胜．1997．石油同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，467～484

刘东生等．1985．黄土与环境．北京：科学出版社

冉崇英．1990．论滇中砂岩铜矿沉积成岩改造成矿机制．见：开拓·创新·奋进．重庆：重庆科技出版社

涂光炽等．1984．地球化学．上海：上海科学技术出版社，447

涂光炽．1997．我国矿床同位素地球化学若干问题的讨论．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，457～463

谢智，陈江峰．1998．Re～Os 同位素体系在金属矿床研究中的应用．地质地球化学，26(4)：79～84

熊永良，翟裕生．1994．辉钼矿铼～锇同位素年代学研究简介．地质科技情报，13(1)：89～93

熊永良．1994．铼～锇同位素体系对揭示矿质来源的作用．地学前缘，1(3～4)：199～203

王义文．1997．金矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，314～343

魏菊英．1997．铁矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，344～375

卫克勤．1997．大气降水同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，541～565

吴良士，邹晓秋．1997．江西城门山铜矿铼～锇同位素年龄研究．矿床地质，16(4)：376～381

杨忠芳，朱立，陈岳龙．1999．现代环境地球化学．北京：地质出版社，90～153

于津生，李耀菘．1997．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，621

张理刚．1997．钨矿床同位素地球化学．见：于津生，李耀菘(编)．中国同位素地球化学研究．北京：科学出版社，241～

张宗清，袁忠信，唐索寒，白鸽，王进辉．2003．白云鄂博矿床年龄和地球化学．北京:地质出版社，222
郑淑蕙，郑斯成，莫志超．1986．稳定同位素地球化学分析．北京:北京大学出版社，486
郑永飞，陈江峰．2000．稳定同位素地球化学．北京:科学出版社
中国科学院地球化学研究所．2000．高等地球化学．北京:科学出版社，491
Ahrens L H. 1955. Implications of Rhodesia age pattern. Geochim. Cosmochim. Acta, 8:1～15
Albarede F, Michard A Minster J F et al. 1981. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in hydrothermal waters and deposits from the East Pacific Rise at 21°N. Earth Planet. Sci. Lett., 55: 229～236
Albarede F, Juteau M. 1984. Unscrambling the lead model ages. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 207～212
Aldrich L T, Nier A O. 1948. The occurrence of He^3 in natural sources of helium. Phys. Rev., 74: 1590～1594
Aleinikoff J N, Winegarden D L, Walter M. 1990. U-Pb ages of zircon rims: a new analytical method using the air-abrasion technique. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)., 80:351～363
Allegre C J, Sarda P, Staudacher T. 1993. Speculations about the cosmic origin of He and Ne in the interior of the Earth. Earth Planet. Sci. Lett., 117: 229～33
Allegre C J, Turcotte D L. 1986. Implications of a two-component marble-cake mantle. Nature, 323, 123～127
Allegre C J, Rousseau D. 1984. The growth of the continents through geological time studied by Nd isotope analysis of shales. Earth Planet. Sci. Lett., 67: 19～34
Allegre C J, Staudacher T, Sarda P et al. 1983. Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics. Nature, 303:762～766
Allegre C J. 1982. Chemical geodynamics. Tectonophys., 81:109～132
Allegre C J, Luck J M. 1980. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. Earth Planet. Sci. Lett., 48:148～154
Allegre C J, Ben Othman D, Polve M et al. 1979. The Nd－Sr isotopic correlation in mantle materials and geodynamic consequences. Phys. Earth Planet. Inter., 19: 293～306
Allegre C J, Brevart O, Dupre B et al. 1980. Isotopic and chemical effects produced by a continuously differentiating convecting Earth mantle. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 297:447～477
Allegre C J, Dupre B, Lewin E. 1986. Thorium/uranium ratio of the Earth. Chem. Geol., 56:219～227
Allegre C J, Hamelin B, Provast A et al. 1987. Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities. Earth Planet. Sci. Lett., 81: 319～337
Allegre C J, Hamelin B, Dupre B. 1984. Statistical analysis of isotopic ratios in MORB: the mantle blob cluster model and the convective regime of the mantle. Earth Planet. Sci. Lett.,71: 71～84
Allegre C J, Rousseau D. 1984. The growth of the continents through geological time studied by Nd isotope analysis of shales. Earth Planet. Sci. Lett.,67:19～34
Allegre C J, Hart S R, Minster J F. 1983. Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data. I. Theoretical methods. Earth Planet. Sci. Lett., 66: 177～190
Alpher R A, Herman R C. 1951. The primeval lead-isotopic abundances and the age of the Earth's crust. Phys. Rev., 84: 1111～1114
Alvarez L W, Cornog R. 1939. Helium and hydrogen of mass 3. Phys. Rev.,56: 613
Alvarez L W, Alvarez W, Asaro F et al. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous－Tertiary extinction. Science, 208: 1095～1108
Amakawa H, Shimizu H, Masuda A. 1992. Reply to comment (by Elderfield H) on ' Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromangnese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas and Gulf of Bothnia'. Earth Planet. Sci. Lett., 111:563～565
Amakawa H, Ingri J, Masuda A et al. 1991. Isotopic composition of Ce, Nd and Sr in ferromagnese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas and the Gulf of Bothnia. Earth Planet. Sci. Lett., 105: 554～565
Anders E. 1964. Meteorite ages. Rev. Mod. Phys., 34: 287～ 325
Anderson E C, Libby W F. 1951. World-wide distribution of natural radiocarbon. Phys. Rev., 81: 64～69

Anderson D L. 1993. Helium～3 from the mantle: primordial signal or cosmic dust? Science, 261: 170～176

Andrews J N, Davis S N, Fabryka－Martui J et al. 1989. The in～situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. Geochim. Cosmochim. Acta,53: 1803～1815

Appel P W U, Moorbath S, Taylor P N. 1978. Least radiogenic terrestrial lead from Isua, west Greenland. Nature, 272: 524～526

Arden J W, Gale N H. 1974. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. Anal. Chem., 46: 2～9

Armstrong R L. 1991. The persistent myth of crust growth. Aust. J. Earth Sci., 38: 613～630

Armstrong R L. 1981. Radiogenic isotopes: the case for crustal recycling on a near steady-state no-continental growth Earth. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A301:443～472

Armstrong R L. 1971. Glacial erosion and the variable isotopic composition of strontium in sea water. Nature Phys. Sci., 230: 132～133

Armstrong R L. 1968. A model for Sr and Pb isotope evolution in a dynamic Earth. Rev. Geophys., 6:175～199

Arndt N T, Goldstein S L. 1987. Use and abuse of crust～formation ages. Geology. 15: 893～895

Arnold J R. 1956. Beryllium～10 produced by cosmic rays. Science, 124:584～585

Arnold J R. 1958. Trace elements and transport rates in the ocean, 2nd UN Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, 18: 344～346

Arnold J R, Libby W F. 1949. Age determinations by radiocarbon content: Checks with samples of known age. Science, 110: 678～680

Asmerom Y, Jacobsen S B. 1993. The Pb isotopic evolution of the Earth: inferences from river water suspended loads. Earth. Planet. Sci. Lett.,115:245～256

Asmerom Y, Jacobsen S B, Knoll A H et al. 1991. Strontium isotopic variations of Neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:2883～2894

Aston F W. 1920. The constitution of atmospheric neo. Phil. Mag. Ser. 6., 39:449～455

Atkinson R, Houtenmans F G. 1929. Zur Frage der Aufbaumoglichkeit der Elemente in Sternen. Z. Physik., 54:656～665

Awwiller D N, Mack L E. 1991. Diagenet modification of Sm-Nd model ages in Tertiary san stones and shales, Texas Gulf Coast. Geology, 19: 311～314

Bard E, Arnold M, Fairbanks R G et al. 1993. ^{230}Th-^{234}U and ^{14}C ages obtained by mass spectrometry on corals. Radiocarbon, 35:191～199

Bard E, Fairbanks R G, Hamelin B et al. 1991. Uranium～234 anomalies in corals older than 150,000 years. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:2385～2390

Bard E, Hamelin B, Fairbanks R G et al. 1990a. Calibration of the ^{14}C timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. Nature, 345:405～410

Bard E, Hamelin B, Fairbanks R G et al. 1990b. U/Th and ^{14}C ages of corals from Barbados and their use for calibrating the ^{14}C timescale beyond 9000 years B. P. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 52:461～468

Barling J, Goldstein S L. 1990. Extreme isotopic variations in Heard Island lavas and the nature of mantle reservoirs. Nature, 348:59～62

Barovich K M, Patchett P J. 1992. Behaviour of isotopic systematics during deformation and melamonism: a Hf, Nd and Sr isotopic study of mylonitized granite. Contrib. Mineral. Petrol., 109: 386～393

Bateman H. 1910. Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radio～active transformations. Proc. Cambridge Phil. Soc., 15: 423～427

Batiza R. 1984. Inverse relationship between Sr isotope diversity and rate of oceanic volcanism has implications for mantle heterogeneity. Nature, 309: 440～441

Baxter M S, Farmer J G. 1973. Radiocarbon: short-term variations. Earth Planet. Sci. Lett., 20: 295～299

Bazan J M. 1987. Enhancement of osmium detection in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 59:1066～1069

Beard B L, Johnson C M. 1993. Hf isotope composition of late Cenozoic basaltic rocks from northwest Colorado, USA: new constraints on mantle enrichment processes. Earth Planet. Sci. Lett., 119:495~509

Beckinsale R D, Gale N H. 1969. A reappraisal of the decay constants and branching ratio of ^{40}K. Earth Planet. Sci. Lett., 6: 289~294

Beckinsale R D, Pankhurst R J, Skelhorn R R. 1978. Geochemistry and petrogenesis of the early Tertiary lava of the Isle of Mull, Scotland. Contrib. Mineral. Petrol., 66:415~427

Becquerel H. 1896. Sur les radiation invisibles emisses par phosphorescence; Sur les radiation invisibles emisses par corps phosphorescents; Sur les radiations invisibles emisses par les sels d'uranium. . Compt. Rend., 122:420,501,689

Beer J, Andree M, Oeschger H et al. 1984. The Camp Century ^{10}Be record: implications for long~term variations of the geomagnetic dipole moment. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 5: 380~384

Beer J, Oeschger H, Finkel R C et al. 1985. Accelerator measurements of ^{10}Be: the 11 year solar cycle. Nucl Instr. Meth. in Phys. Res., B 10:415~418

Beer J, Siegenthaler U, Bonani G et al. 1988. Information on past solar activity and geomagnetism from ^{10}Be in the Camp Century ice core. Nature, 331: 675~679

Bell K, Blenkinsop J. 1987. Archean depleted mantle: evidence from Nd and Sr initial isotopic ratios of carbonatites. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 291~298

Ben Othman D, White W M, Patchett J. 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust~mantle recycling. Earth Planet. Sci. Lett., 94:1~21

Bennett V C, DePaolo D J. 1987. Proterozoic crustal history of the western United States as determined I neodymium isotopic mapping. Geol. Soc. Amer. Bull., 99: 674~685

Benoit G, Hemond H F. 1991. Evidence for diffusive redistribution of ^{210}Pb in lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:1963~1975

Bentley H W, Phillips F M, Davis S N et al. 1986. Chlorine 36 dating of very old groundwaters, 1, The Great Artesian Basin, Australia. Water Resour. Res., 22:1991~2002

Bentley H W, Phillips F M, Davis S N et al. 1982. Thermonuclear ^{36}Cl pulse in natural water. Nature, 300: 737~740

Berger G W, York D. 1981a. Geothermometry from $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating experiments. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:795~811

Berger G W, York D. 1981b. $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of the Thanet gabbro, Ontario: looking through the metamorphic veil and implications for paleomagnetism. Can. J. Earth Sci., 18: 266~273

Berger G W. 1975. $^{40}Ar/^{39}Ar$ step heating of thermally overprinted biotite, hornblende and potassium feldspar from Eldora. Colorado. Earth Planet. Sci. Lett., 26: 387~408

Berggren W A. 1972. A Cenozoic time~scale~some implications for regional geology and paleobiogeography. Lethaia, 5: 195~215

Berggren W A, Kent D V, Flynn J J. 1985. Jurassic to Paleogene: Part 2. Paleogene geochronology and chronostratigraphy. In: Snelling N J (Ed.). The Chronology of the Geological Record. Geol. Soc. Mem. 10. Blackwell, 141~195

Bethe H A. 1939. Energy production in stars. Phys. Rev., 55:434~456

Bhandari N, Bhat S G, Rajogopalan G et al. 1971. Fission fragment lengths in apatite: recordable track lengths. Earth Planet. Sci. Lett., 13:191~199

Bigazzi G. 1967. Length of fission tracks and age of muscovite samples. Earth Planet. Sci. Lett., 3: 434~438

Black D C. 1972. On the origins of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites, II. Carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 36: 377~394

Black D C, Pepin R O. 1969. Trapped neon in meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., 6: 395~405

Blum J D, Pellin M J, Calaway W F et al. 1990. In~situ measurement of osmium concentrations in iron meteorites by resonance ionization of sputtered ions. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 875~881

Boltwood B B. 1907. On the ultimate disintegration products of the radioactive elements. Am. J. Sci., 23:77~88

Boulos M S, Manuel O K. 1971. The xenon record of extinct radioactivities in the Earth. Science, 174: 1334~1336

Bowring S A, Grotzinger J P, Isachsen C E. 1993. Calibrating rates of Early Cambrian evolution. Science, 261:1293～1298

Bowring S A, King J E, Housh T B et al. 1989. Neodymium and lead isotope evidence for enriched early Archean crust in North America. Nature, 340:222～225

Boyd S R, Pillinger C T. 1994. A preliminary study of $^{15}N/^{14}N$ in octahedral growth form diamonds. Chem. Geol., 116:43～59

Boyd S R, Pineau F, Jovoy M. 1994. Modelling the growth of natural diamonds. Chem. Geol., 116:29～42

Brereton N R. 1970. Corrections for interfering isotopes in the $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating method. Earth Planet. Sci. Lett., 8:427～433

Brand U, Veizer J. 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1:Trace elements. J. Sed. Petrol., 50: 1219～1236

Briggs N D, Naeser C W, McCulloh T H. 1981. Thermal history of sedimentary basins by fission-track dating. Nucl. Tracks, 5:235～237 (abstract)

Briquet L, Lancelot J R. 1979. Rb-Sr systematics and crustal contamination models for calc-alkaline igneous rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 43: 385～396

Brodzinski R L, Conway D C. 1965. Decay of rhenium 187. Phys. Rev., 138: B1368～1371

Bronk C R, Hedges R E M. 1987. A gas source for radiocarbon dating. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 29:45～49

Brooks C, Hart S R, Hofmann A et al. 1976a. Rb-Sr mantle isochrons from oceanic regions. Earth Planet. Sci. Lett., 32: 51～61

Brooks C, James D E, Hart S R et al. 1976b. Ancient lithosphere: its role in young continental volcanism. Science, 193: 1086～1094

Brooks C, Hart S R, Wendt I. 1972. Realistic use of two-error regression treatments as applied to rubidium-strontium data. Rev. Geophys. Space Phys., 10: 551～577

Brooks C, Wendt I, Harre W. 1968. A two-error regression treatment and its application to Rb-Sr and initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of younger Variscan granitic rocks from the Schwarzwald massif, Southwest Germany. J. Geophys. Res., 73:6071～6084

Bros R, Stille P, Gauthier-Lafaye F et al. 1992. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material: an example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. Earth Planet. Sci. Lett., 113: 207～218

Brown E T, Edmond J M, Raisbeck G M et al. 1992. Beryllium isotope geochemistry in tropical basins. Geochim. Cosmochim. Acta, 56:1607～1624

Brown L, Klein J, Middleton R. 1985. Anomalous isotopic concentrations in the sea off Southern California. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:153～157

Brown L, Klein J, Middleton R et al. 1982. ^{10}Be in island-arc volcanoes and implications for subduction. Nature, 299:718～720

Brown L, Stensland G J, Klein J et al. 1989. Atmospheric deposition of ^{7}Be and ^{10}Be. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 135～142

Bruland K W, Bertine K, Koide M et al. 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. Envir. Sci. Tech., 8:425～432

Bruns M, Rhein M, Linick T W et al. 1983. The atmospheric ^{14}C level in the 7th millennium BC. P. A. C. T. (Physical And Chemical Techniques in Archaeology), 8:511～516

Bucha V, Neustupny E. 1967. Changes in the Earth's magnetic field and radiocarbon dating. Nature, 215: 261～263

Buchan K L, Berger G W, McWilliams M O et al. 1977. Thermal overprinting of natural remanent magnetization and K/Ar ages in metamorphic rocks. J. Geomag. Geoelectr., 29:401～410

Burbidge E M, Burbidge G R, Fowler W A et al. 1957. Synthesis of the elements in stars. Rev. Mod. Phys., 29:547～647

Burke W H, Denison R E, Hetherington E A et al. 1982. Variations of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time. Geology, 10:516～519

Burton K W, O'Nions R K. 1991. High-resolution garnet chronometry and the rates of metamorphic processes. Earth Planet.

Sci. Lett., 107:649～671

Butler W A, Jeffery P M, Reynolds J H et al. 1963. Isotopic variations in terrestrial xenon. J. Geophys. Res., 68:3283～3291

Cameron A E, Smith D H, Walker R L. 1969. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. Anal. Chem.,41:525～526

Carlson R W, Hart W K. 1988. Flood basalt volcanism in the northwestern United States. In: Macdougall J D (Ed.). Continental Flood Basalts. Kluwer, 35～62

Carlson R W, Lugmair G W, MacDougall J D. 1981. Columbia River volcanism: the question of mantle heterogeneity or crustal contamination. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:2483～2499

Castillo P. 1988. The Dupal anomaly as a trace of the upwelling lower mantle. Nature, 336:667～670

Catchen G L. 1984. Application of the equations of radioactive growth and decay to geochronological models and explicit solution of the equations by Laplace transformation. Isot. Geosci., 2: 181～195

Cattell A, Krogh T E, Arndt N T. 1984 Conflicting Sm-Nd whole rock and U-Pb zircon ages for Archean lavas from Newton Township, Abitibi Belt, Ontario. Earth Planet. Sci. Lett.,70:280～290

Cerling T E. 1989. Dating geomorphologic surfaces using cosmogenic ^{3}He. Quat. Res., 33. 148～156

Chan L H, Edmond J M, Thompson G, et al. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle of the oceans. Earth Planet. Sci. Lett., 108:151～160

Chan L H, Edmond J M. 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report. Geochim. Cosmochim. Acta, 52:1711～1717

Chapman H J, Moorbath S. 1977. Lead isotope measurements from the oldest recognized Lewsisian gneisses of north-west Scotland. Nature, 268:41～42

Chappell B W, White A J R. 1992. I-and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. Trans. Roy. Soc. Edin.: Earth Sci., 83: 1～26

Chappell B W, White A J R. 1974. Two contrasting granite types. Pacific Geol., 8: 173～174

Chase C G, Patchett P J. 1988. Stored mafic/ultrmafic crust and early Archean mantle depletion. Earth Planet. Sci. Lett., 91:66～72

Chase C G. 1981. Oceanic island Pb: Two－stage histories and mantle evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 52: 277～284

Chaussidon M, Sheppard S M F, Michard A. 1991. Hydrogen, sulfur and neodymium isotope variations in the mantle beneath the EPR at 12°50′N. In: Taylor H P, O'Neil J R, Kaplan I R. (Eds.). Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samual Epstein. San Antonio:Geochemistry Society, 325～338

Chaussidon M, Albarede F. 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. Earth Planet. Sci. Lett., 108:229～241

Chaussidon M, Albarede F, Sheppard S M F. 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. Earth Planet. Sci. Lett., 92:144～156

Chaussidon M, Albarede F, Sheppard S M F. 1987. Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. Nature, 330:242～244

Chaussidon M, Jambon A. 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. Earth Planet. Sci. Lett., 121:277～291

Chaussidon M, Marty B. 1995. Primitive boron isotope composition of the mantle. Science, 269:263～266

Chauvel C, Hofmainn A W, Vidal P. 1992. HIMU-EM: the French Polynesian connection. Earth Planet. Sci. Lett., 110: 99～119

Chauvel C, Dupre B, Jenner G A. 1985 The Sm-Nd age of Kambalda volcanics is 500 Ma too old! Earth Planet. Sci. Lett., 74:315～324

Chiba H T, Chacko R N, Goldsmith J R. 1989. Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: application to geothermometry. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:2985～2995

Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. 1986. ^{238}U, ^{234}U and ^{232}Th in seawater. Earth Planet. Sci. Lett., 80:241～251

Chen C Y, Frey F A. 1983. Origin of Hawaiian tholeiite and alkalic basalt. Nature, 302: 785～789

Cherdyntsev V V. 1969. Uranium 234. Atomizdat, Moskva. (Translation by Schmorak J. Israel Prog. Sci. Trans., 1971, 234p)

Cherdyntsev V V, Kazačhevskii I V, Kuz'mina E A. 1965. Dating of Pleistocene carbonate formations by the thorium and uranium isotopes. Geochem. Int., 2:794～801

Cherdyntsev V V, Ordov D P, Isabaev E A et al. 1961. Isotopic composition of uranium in minerals. Geochemistry, 10:927～936

Claoue-Long J C, Thirwall M F, Nesbitt R W. 1984. Revised Sm-Nd systematics of Kambalda greenstones, western Australia. Nature, 307:697～701

Clarke W B, Beg M A, Craig H. 1969. Excess ^{3}He in the sea: evidence for terrestrial primordial helium. Earth Planet. Sci. Lett., 6: 213～220

Clarke W B, Jenkins W J, Top Z. 1976. Determination of tritium by mass-spectrometric measurement of ^{3}He. Int. J. Appl. Rad. Isot., 27: 515～522

Class C, Goldstein S L, Galer S J G et al. 1993. Young formation age of a mantle plume source. Nature, 362:715～721

Clauer N, Keppens E, Stille P. 1992. Sr isotopic constraints on the process of glauconitization. Geology, 20:133～136

Clauer N. 1979. A new approach to Rb-Sr dating of sedimentary rocks. In Jager E, Hunziker J C (Eds.). Lectures in Isotope Geology. Springer, 30～51

Clayton R N. 1986. High temperature isotope effects in the early solar system. In: Valley et al. (Ed.). Review in Mineralogy, 16:129～139

Cohen R S, O'Nions R K. 1982. Identification of recycled continental material in the mantle from Sr, Nd and Pb isotope investigations. Earth Planet. Sci. Lett., 61:73～84

Cohen R S, Evensen N M, Hamilton P J et al. 1980. U-Pb, Sm-Nd and Rb-Sr systematics of ocean ridge basalt glasses. Nature, 283:149～153

Compston W, Williams I S, Kirschvink J. 1990. Zircon U-Pb ages relevant to the Cambrian numerical timescale. Geol. Soc. Australia, 27:21(abstract)

Compston W, Williams I S, Meyer C. 1984. U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion micrprobe. Proc. 14 th Lunar and Planet. Sci. Conf., J. Geophys. Res. 89 Supp., B525～534

Compston W, McDougall I, Wyborn D. 1982. Possible two-stage ^{87}Sr evolution in the Stockdale rhyolite. Earth Planet. Sci. Lett., 61:297～302

Compston W, Pidgeon R T. 1962. Rubidium-strontium dating of shales by the total-rock method. J. Geophys. Res., 67: 3493～3502

Compston W, Jeffery P M. 1959. Anomalous common strontium in granite. Nature, 184:1792～1793

Cope J C W, Gibbons W. 1987. New evidence for the relative age of the Ercall Granophyre and its bearing on the Precambrian-Cambrian boundary in southern Britain. Geol. J.,22:53～60

Cowan G A. 1976. A natural fission reactor. Sci. Amer., 235 (1): 36～47

Cowie J W, Johnson M R W. 1985. Late Precambrian and Cambrian geological time-scale. In: Snelling N J(Ed.). The Chronology of the Geological Record. Mem. Geol. Soc. Lond.,10:47～64

Cox A, Dalrymple G B. 1967. Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating. J. Geophys. Res., 72: 2603～2614

Cox A, Doell R R, Dalrymple G B. 1963. Geomagnetic polarity epochs and Pleistocene geochronology. Nature, 198:1049～1051

Craig H. 1994. Noble gases in the mantle and atmosphere. In: Lanphere M A, Dalrymple G B, Turrin B D(Eds.). Abs. 8th Int. Conf. on Geochron, Cosmochron. &Isot. Geol., U. S. Geol. Surv. Circ., 107: 70

Craig H, Poreda R J. 1986. Cosmogenic ^{3}He in terrestrial rocks: the summit lavas of Maui. Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 83: 1970～1974

Craig H, Lupton J E. 1976. Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 31:369～

385
Craig H. 1963. The isotopic composition of water and carbon in geothermal areas. In: Nuclear Geology on Geothermal Areas. Tongiorgi E(Ed.). Pisa: CNR Lab. Geol. Nucl., 17～53
Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 12:133～149
Craig H. 1954. Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. J. Geol., 62: 115～149
Creaser R A, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:397～401
CrockJ G, Lichte F E, Wildman T R. 1984. The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geological materials by cation-exchange chromatography. Chem. Geol., 45:149～163
Croudace I W. 1980. A possible error source in silicate wet-chemistry caused by insoluble fluorides. Chem. Geol., 31:153～155
Crozaz G, Picciotto E, DeBreuck W. 1964. Antarctic snow chronology with ^{210}Pb. J. Geophys. Res., 69:2597～2604
Cumming G L, Richards J R. 1975. Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. Earth Planet. Sci. Lett., 28: 155～171
Dakowski M. 1978. Length distributions of fission tracks in thick crystals. Nucl. Track., Det., 2: 181～189
Dalrymple G B, Lanphere M A. 1974. $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra of some undisturbed terrestrial samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 38:715～738
Dalrymple G B, Lanphere M A. 1971. $^{40}Ar/^{39}Ar$ technique of K-Ar dating: a comparison with the conventional technique. Earth Planet. Sci. Lett., 12: 300～308
Dalrymple G B, Lanphere M A. 1969. Potassium-Argon Dating. Freeman. 258
Dalrymple G B, Moore J G. 1968. Argon 40: excess in submarine pillow basalts from Kilauea Volcano, Hawaii. Science, 161: 1132～1135
Damon P E et al. 1989. Radiocarbon dating of the Shroud of Turin. Nature, 337: 611～615
Damon P E, Kulp L. 1958. Excess helium and argon in beryl and other minerals. Amer. Miner., 43: 433～459
Dasch E J, Hedge C E, Dymond J. 1973. Effect of seawater alteration on strontium isotope composition of deep-sea basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 19: 177～183
Dasch E J, Biscaye P E. 1971. Isotopic composition of strontium in Cretaceous-to-Recent, pelagic foraminiferaa. Earth Planet. Sci. Lett., 11:201～204
Davidson J P. 1983. Lesser Antilles isotopic evidence of the role of subducted sediment in island arc magma genesis. Nature, 306:253～256
Davidson J P. 1987. Crustal contamination versus subduction zone enrichment: examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 51:2185～2198
Davis D W. 1982. Optimum linear regression and error estimation applied to U-Pb data. Can. J. Earth Sci., 19: 2141～2149
Dawson J B. 1967. A review of the geology of kimberlite. In: Wyllie P J (Ed.). Ultramafic and Related Rocks. Wiley, 241～251
Dawson J B. 1984. Contrasting types of upper mantle metasomatism? In: Kornprobst J (Ed.). Kimberlites II. Elsevier, 289～329
Dawson P H(Ed.). 1976. Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications. Elsevier, 349
DeBievre P J, Debns G H. 1965. Precision mass spectrometric isotopic dilution analysis. Nucl. Instrum. Meth., 32:224～228
de Jong A F M, Mook W G, Becker B. 1979. Confirmation of the Suess wiggles: 3200～3700 BC. Nature, 280:48～49
de Vries H. 1958. Variation in concentration of radiocarbon with time and location on Earth. Proc. Konild. Ned. Akad. Wetenschap, B 61:94～102
de Vries H, Barendsen G W. 1953. Radiocarbon dating by a proportional counter filled with carbon dioxide. Physica., 19: 987～1003

De la Rocha C L, Brzezinski M A, DeNiro M J, Shemesh A. 1998. Silicon-isotope composition of diatom as an indicator of past oceanic change. Nature, 395:680~683

Deloule E, Albarede F, Sheppard S M F. 1991. Hydrogen isotope heterogeneity in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 105:543~553

DeNiro M J. 1987. Stable Isotopy and Archaeology. Am. Scientist., 75:182~191

DeNiro M J, Epstein S. 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:341~351

DeNiro M J, Epstein S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta, 42:495~506

DeNiro M J, Hasdorf C A. 1985. Alteration of $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of plant matter during the initial stages of diagenesis: studies utilizing archeological specimens from Peru. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:97~115

Doe B R, Zartman R E. 1979. Plumbotectonics. In: Barnes H L(Ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Wiley, 22~70

Doe B R, Stacey J S. 1974. The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. Econ. Geol., 69:757~776

DePaolo D J. 1988. Neodymium Isotopes in Geology. Springer-Verlag, 187

DePaolo D J. 1986. Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP Site 590B. Geology, 14:103~106

DePaolo D J. 1983. Comment on 'Columbia River volcanism: the question of mantle heterogeneity or crustal contamination' by Carlson R W, Lugmair G W, Macdougall J D. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 841~844

DePaolo D J. 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and implications for crust formation and mantle evolution in the Proterozoic. Nature, 291:193~197

DePaolo D J. 1981a. Trace elements and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallisation. Earth Planet. Sci. Lett., 53:189~202

DePaolo D J. 1981b. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. J. Geophys. Res., 86: 10470~10488

DePaolo D J. 1980. Crustal growth and mantle evolution: inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1185~1196

DePaolo D J, Wasserburg G J. 1979. Sm-Nd age of the Stillwater complex and the mantle evolution curve for neodymium. Geochim. Cosmochim. Acta, 43:999~1008

DePaolo D J, Wasserburg G J. 1979a. Petrogenetic mixing models and Nd-Sr isotopic patterns. Geochim. Cosmochim. Acta, 43:615~627

DePaolo D J, Wasserburg G J. 1979b. Neodymium isotopes in flood basalts from the Siberian Platform and inferences about their mantle sources. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 76:3056~3060

DePaolo D J, Wasserburg G J. 1976a. Nd isotopic variations and petrogenetic models. Geophys. Res. Lett., 3:249~252

DePaolo D J, Wasserburg G J. 1976b. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}Nd/^{144}Nd$. Geophys. Res. Lett., 3: 743~746

Derry L A, Keto L S, Jacobsen S B et al. 1989. Sr isotopic variations in Upper Proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:2331~2339

Dewey J. 1980. Episodicity, sequence and style at convergent plate boundaries. In: Strangway D W (Ed.). The Continental Crust and its Mineral Deposits. Geol. Assoc. Canada Spec. Pap. 8, 553~573

Dia A N, Cohen A S, O'Nion R K et al. 1992. Seawater Sr isotope variation over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. Nature, 356:786~788

Dia A, Allegre C J, Erlank A J. 1990. The development of continental crust through geological time: the South African case. Earth Planet. Sci. Lett., 98:74~89

Dickin A P. 1995. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge Univ. Press, 452

Dickin A P, Richardson J M, Crocket J H et al. 1992. Osmium isotope evidence for a crustal origin of platinum group elements in the Sudbury nickel ore. Geochim. Cosmochim. Acta, 56:3531~3537

Dickin A P, McNutt R H. 1989. Nd model age mapping of the southeast margin of the Archean Foreland in the Grenville Province of Ontario. Geology, 17:299~302

Dickin A P. 1988. Mantle and crustal Ce/Nd isotopic systematics. Nature, 333:403~404

Dickin A P, Jones N W, Thirwall M F et al. 1987. A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, northwest Scotland. Contrib. Mineral. Petrol., 56:455~464

Dickin A P, Brown J L, Thompson R N et al. 1984. Crustal contamination and the granite problem in the British Tertiary Volcanic Province. Phil. Trans. Roy. . Soc. Lond., A 310: 755~780

Dickin A P. 1981. Isotope geochemistry of Tertiary igneous rocks from the Isle of Skye, N. W. Scotland. J. Petrol., 22: 155~189

Dietz R S. 1964. Sudbury structure as an astrobleme. J. Geol., 72:412~434

Dixon D, McNair, A. and Curran S C. 1954. The natural radioactivity of lutetium. Phil. Mag., 45: 683~684

Dodson M H. 1979. Theory of cooling ages. In: Jager E, Hunziker J C (Eds.). Lecture in Isotope Geology. Springer, 194~202

Dodson M H. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. Contrib. Mineral. Petrol., 40: 259~274

Doe B R, Stacey J S. 1974. The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. Econ. Geol., 69:757~776

Doe B R, Zartman R E. 1979. Plumbotectonics. In: Barnes H L (Ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Wiley, 22~70

Doell R R, Dalrymple G B, Cox A. 1966. Geomagnetic polarity epochs: Sierra Nevada data, 3. J. Geophys. Res., 71:531~541

Dosso L, Murthey V R. 1980. A Nd isotope study of the Kerguelen islands: inferences on enriched oceanic mantle sources. Earth Planet. Sci. Lett., 48:268~276

Douthitt C B. 1982. The geochemistry of the stable isotopes of silicon. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:1449

Dupre B, Allegre C J. 1983. Pb-Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. Nature, 303:142~146

Dupre B, Allegre C J. 1980. Pb-Sr-Nd isotopic correlation and the chemistry of the North Atlantic mantle. Nature, 286:17~22

Eberhardt A, Delwiche R, Geiss Z. 1964. Isotopic effects in single filament thermal ion sources. Z. Natur., 19a: 736~740

Eddy J A. 1976. The Maunder minimum. Science, 192: 1189~1202

Edwards R L, Beck J W, Burr G S et al. 1993a. A large drop in atmospheric $^{14}C/^{12}C$ and reduced melting in the Younger Dryas, documented with ^{230}Th ages of corals. Science, 260:962~968

Edwards C M H, Morris J D, Thirlwall M F. 1993b. Separating mantle from slab signatures in arc lavas using B/Be and radiogenic isotope systematics. Nature, 362:530~533

Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. 1987. ^{238}U-^{234}U-^{230}Th-^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. Earth Planet. Sci. Lett., 81:175~192

Elderfield H. 1992. The Ce-Nd-Sr isotope systematics of seawater: comment on 'Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas and the Gulf of Bothnia' (by Amakawa H, Ingri J, Masuda A et al.) Earth Planet. Sci. Lett., 111, 557~561

Elderfield H, Graves M J. 1982. The rare earth elements in seawater. Nature, 296: 214~219

Eldridge C S, Compston W, Williams I S, et al. 1991. Isotope evidence for the involvement of recycled sediment in diamond formation. Nature, 353:649~653

Elmore D et al. 1980. Determination of ^{129}I using tandem accelerator mass spectrometry. Nature, 286:138~ 140

Elmore D, Tubbs L E, Newman D et al. 1982. ^{36}Cl bomb pulse measured in a shallow ice core from Dye 3, Greenland. Nature, 300: 735~737

Elmore D, Conard N J, Kubik P W et al. 1987. ^{36}Cl and ^{10}Be profiles in Greenland ice: dating and production rate variations. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 29:207～210

Elsasser W, Ney E P, Winckler J R. 1956. Cosmic-ray intensity and geomagnetism. Nature, 178:1226～1227

Ellam R M, Carlson R W, Shirey S B. 1992. Evidence from Re-Os isotopes for plume-lithospheric mixing in Karoo flood basalt genesis. Nature, 359: 718～721

Ellam R M, Hawkesworth C J. 1988. Elemental and isotopic variations in subduction related basalts: evidence for a three component model. Contrib. Mineral. Petrol., 98: 72～80

Emiliani C. 1955. Pleistocene temperature. J. Geol., 63:538～578

Epstein S, Taylor H P Jr. 1971. ^{18}O/^{16}O, ^{30}Si/^{28}Si, D/H and ^{13}C/^{12}C ratios in lunar samples. Proceedings of the Second Lunar Science Conference, 2:1421～1441

Eugster , Tera F, Bumett D S et al. 1970. The isotopic composition of gadolinium and neutron capture effects in some meteorites. J. Geophys. Res., 75:2753～2768

Evans J C, Reeves J H. 1987. ^{26}Al survey of Antarctic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., 82: 223～230

Evans J C, Rancitelli L A, Reeves J H. 1979. ^{26}Al content of Antarctic meteorites: implications for terrestrial ages and bombardment history. Proc. 10th Lunar Planet. Set. Conf., 1061～1072

Fabryka-Martin J, Davis S N, Elmore D, Kubik P W. 1989. In-situ production and migration of ^{129}I in the Stripa granite. Sweden. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1817～1823

Fabryka-Martin J, Bentley H, Elmore D et al. 1985. Natural iodine-129 as an environmental tracer. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 337～347

Fabryka-Martin J, Davis S N, Elmore D. 1987. Applications of ^{129}I and ^{36}Cl in hydrology. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B29:361～371

Faggart B E, Basu A R, Tatsumoto M. 1985. Origin of the Sudbury Complex by meteoritic impact: neodymium isotope evidence. Science, 230: 436～439

Fairbairn H W, Hurley P M, Pinson W H. 1961. The relation of discordant Rb-Sr mineral and rock ages in an igneous rock to its time of subsequent ^{87}Sr/^{86}Sr metamorphism. Geochim. Cosmochim. Acta, 23:135～144

Fan C Y, Chen T M, Yim S X et al. 1986. Radiocarbon activity variation in dated tree rings grown in Mackenzie delta. Radiocarbon, 28: 300～305

Fanale F P. 1971. A case for catastrophic early degassing of the Earth. Chem. Geol., 8:79～105

Farley K A, Craig H. 1994. Atmospheric argon contamination of ocean island basalt olivine phenocrysts. Geochim. Cosmochim. Acta, 58: 2909～2917

Farley K A, Poreda R J. 1993. Mantle neon and atmospheric contamination. Earth Planet. Sci. Lett.,114:325～339

Farley K A, Natland J H, Craig H. 1992. Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr. Nd. Pb) in Samoan lavas. Earth Planet. Sci. Lett., 111: 183～199

Faul H. 1966. Ages of Rocks, Planets, and Stars. McGraw-Hill,109

Faure G. 1986. Principles of Isotope Geology(2nd ed.). John Wiley & Sons,555

Faure G. 1977. Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons,464

Faure G, Hurley P M. 1963. The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalt. J. Petrol., 4:31～50

Fehn U, Teng R, Elmore D et al. 1986. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry. Nature, 323: 707～710

Fehn U, Holdren G R, Elmore D et al. 1986 Determination of natural and anthropogenic ^{129}I in marine sediments. Geophys. Res. Lett., 13:137～139

Feng R, Machado N, Ludden J. 1993. Lead geochronology of zircon by Laser Probe Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LP-ICPMS). Geochim. Cosmochim. Acta, 57:3479～3486

Field D, Raheim A. 1979a. Rb-Sr total rock isotope studies on Precambrian charnockitc gneisses from South Norway:evidence for isochron resetting during a low-grade metamorphic-deformational event. Earth Planet. Sci. Lett.,45:32～44

Field D, Raheim A. 1979b. A geological meaningless Rb-Sr total rock isochron. Nature, 282:497～499

Feng R, Machado N, Ludden J. 1993. Lead geochronology of zircon by Laser Probe Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LP-ICPMS). Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 3479~3486

Ferguson C W, Graybill D A. 1983. Dendrochronology of Bristlecone pine: a progress report. Radiocarbon, 25: 287~288

Fergnson C W. 1970. Dendrochronology of Bristlecone pine, Pimis aristata. Establishment of a 7484~year chronology in the White Mountains of eastern-central California, USA. In: 1. U. Olsson (Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 571~593

Fermi E. 1934. Versuch einer Theorie derβ-Strahlen. Z. Physik, 88:161~177

Fink D, Middleton R, Klem J et al. 1990. ^{41}Ca measurement by accelerator mass spectrometry and applications. Nucl. Instr. Meth. *in* Phys. Res., B 47: 79~96

Fisher D E. 1986. Rare gas abundances in MORB. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 2531~2541

Fisher D E. 1985. Noble gases from oceanic island basalts do not require an undepleted mantle source. Nature, 316:716~718

Fisher D E. 1983. Rare gases from the undepleted mantle? Nature, 305:298~300

Fisher D E. 1971. Incorporation of Ar in East Pacific basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 12: 321~324

Fitton J G, Dunlop H M. 1985. The Cameroon line, West Africa, and its bearing on the origin of oceanic and continental alkali basalt. Earth Planet. Sci. Lett., 72:23~38

Fleischer R L, Price P B, Walker R M. 1975. Nuclear Tracks in Solids. University of California Press, 605

Fleischer R L, Hart H R. 1972. Fission track dating: techniques and problems. In: Bishop W, Miller J, Cole S (Eds.). Calibration ui Hominoid Evolution. Scottish Academic Press, 135~170

Fleischer R L, Price P B, Walker R M. 1968. Charged particle tracks: tools for geochronology and meteor studies. In: Hamilton E, Farquhar R M (Eds). Radiometric Dating for Geologists. Wiley Interscience, 417~435

Fleischer R L, Price P B, Walker R M. 1965a. Tracks of charged particles in solids. Science, 149:383~393

Fleischer R L, Price P B, Walker R M. 1965b. Effects of temperature, pressure, and ionization on the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. J. Geophys. Res., 70: 1497~1502

Fleischer R L, Price P B. 1964a. Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment tracks. Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 1705~1714

Fleischer R L, Price P B. 1964b. Glass dating by fission fragment tracks. J. Geophys. Res., 69: 331~339

Fleischer R L, Price P B, Symes E M et al. 1964. Fission track ages and track-annealing behaviour of some micas. Science, 143: 349~351

Flower M F J, Schmincke H U, Thompson R N. 1975. Phlogopite stability and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ step in basalts along the Reykjanes Ridge. Nature, 254: 404~406

Foland K A. 1974. ^{40}Ar diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspar. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 151~166

Foland K A, Linder J S, Laskowski T E et al. 1984. ^{40}Ar-^{39}Ar dating of glauconies: measured ^{39}Ar recoil loss from well-crystallized specimens. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 46: 241~264

Forbush S E. 1954. Worldwide cosmic-ray variations, 1937~1952. J. Geophys. Res., 59: 525~542

Froude D O, Ireland T R, Kinny I S et al. 1983. Ion microprobe identification of 4,100~4,200 Myr-old terrestrial zircons. Nature, 304: 616~618

Fujimaki H, Tatsumoto M, Aoki K. 1984. Partition coefficients of Hf, Zr and REE between phenocryst phases and groundmass. Proc. ^{14}th Lunar Planet. Sci. Conf., J. Geophys. Res., 89 (supp.): B662~672

Gaber L J, Foland K A, Corbato C E. 1988. On the significance of argon release from biotite and amphibole during $^{40}Ar/^{39}Ar$ vacuum heating. Geochim. Cosmochim. Acta, 52:2457~2465

Gale Beckinsale R D, Wadge A J. 1979. A Rb-Sr whole rock isochron for the Stockdale Rhyolite of the English Lake District and a revised mid-Paleozoic time-scale. J. Geol. Soc. Lond., 136:1449~1464

Gale N H. 1970. A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike. Chem. Geol., 6:305~310

Galer S J G, Goldstein S L. 1991. Early mantle differentiation and its thermal consequences. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:227~239

Galer S J G , O'Nions R K. 1985. Residence time of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. Nature, 316: 778~782

Garner E L, Machlan L A, Barnes I L. 1976. The isotopic composition of lithium,. potassium, and rubidium in some Apollo 11, 12, 14, 15, and 16 samples. Proc. 6th Lunar Sci. Conf. Pergamon, 1845~1855

Gast P W, Tilton G R, Hedge C. 1964. Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough Islands. Science, 145:1181~1185

Gentry, R. V., Sworski. T. J., McKown, H. S., Smith, D. H., Eby, R. E. and Christie, W. H. (1982). Differential lead retention in zircons: implications for nuclear waste containment. Science, 216:296~297

Gerling E K, Mamyrin B A, Tolstikhin I N et al. 1971. Isotope composition of helium in some rocks. Geokhimiya, (10): 1209~1217

Giletti B J. 1974. Diffusion related to geochronology. In: Hofmann A W, Giletti B J, Yoder H S et al. (Eds.). Geochemical Transport and knetics. Carnegie Inst. Wash., 61~76

Gleadow A J W, Duddy, I R, Green P F et al. 1986. Confined fission track lengths in apatite: a diagnostic tool for thermal history analysis. Contrib. Mineral. Petrol., 94:405~415

Gleadow A J W, Duddy I R. 1981. A natural long-term track annealing experiment for apatite. Nucl. Tracks, 5:169~174

Godwin H. 1962. Half-life of radiocarbon. Nature, 195: 984

Goldberg E D, Bruland K. 1974. Radioactive geochronologies. In: Goldberg E D (Ed.). The Sea. vol. 5. Wiley Interscience, 451~489

Goldberg E D, Koide M, Schmidt R A et al. 1963. Rare earth distributions in the marine environment. J. Geophys. Res., 68:4209~4217

Goldberg E D, Koide M. 1962. Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. Geochim. Cosmochim. Acta, 26:417~450

Goldberg E D, Arrhenius G. O S. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 13: 153~212

Goldhaber M, Church S E, Doe B R, Taylor C, Brannon J C, Gent C A. 1995. Sources and transport paths for MVT ore deposit lead and sulfur in the mid-continent of the U. S. A. In: Deach D L, Goldhaber M B. (Eds.). International Field Conference on Carbonate-Hosted Lead-Zinc Deposit-Extended Abstracts. Littleton (CO): Society of Economic Geologists

Goldrich S S, Mudrey M G. 1972. Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages. In: Tugarinov A I (Ed.). Contributions to Recent Geochemistry and analytical Chemistry. Moscow Nauka Publ. Office, 415~418

Goldstein S L. 1988. Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental crust and the mantle. Nature, 336:733~738

Goldstein S L, Jacobsen S B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implication for crustal evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 87:249~265

Goldstein S L, Jacobsen S B. 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the ssources of Nd and Sr in seawater. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 66:245~272

Goldstein S L, O'Nion R K, Hamilton P J. 1984. A Sm-Nd isotopic study of atomospheric dusts and particulates from mjor river system. Earth Planet. Sci. Lett.,70:223~265

Goldrich S S, Mudrey M G. 1972. Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages. In: Tugarinov (Ed.). Contributions to Recent Geochemistry and Analytical Chemistry. Moscow Nauka Publ. Office, 415~418

Gove H E. 1987. Tandem-accelerator mass-spectrometry measurements of ^{36}Cl, ^{129}I and osmium isotopes in diverse natural samples. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 323, 103~119

Graf T, Kohl C P, Marti K et al. 1991. Cosmic-ray-produced neon in Antarctic rocks. Geophys. Res. Lett., 18:203~206

Grant F S. 1954. The geological significance of variations in the abundances of the isotopes of silicon in rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 5:225~242

Gray C M. 1990. A strontium isotopic traverse across the granitic rocks of southeastern Australia: petrogenetic and tectonic implications. Aust. J. Earth Sci., 37: 331~349

Gray C M. 1984. An isotopic mixing model for the origin of granitic rocks in southeastern Australia. Earth Planet. Sci. Lett.,

70:47～60
Gray C M, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 1973. The identification of early condensates from the solar nebula. Icarus, 20:213～239
Green P F, Duddy I R, Laslett G M et al. 1989. Thermal annealing of fission tracks in apatite 4. Quantitative modelling techniques and extension to geological time-scales. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 79: 155～182
Green P F, Duddy I R, Gleadow A J W et al. 1985. Fission-track annealing in apatite: track length measurements and the form of the Arrhenius plot. Nucl. Tracks, 10:323～328
Green P F. 1981. 'Track-in track' length measurements in annealed apatites. Nucl. Tracks, 5:121～128
Green P F, Durrani S A. 1977. Annealing studies of tracks in crystals. Nucl. Track Det., 1: 33～39
Green T H, Brunfeldt A O, Heier K S. 1969. Rare earth element distribution in anorthosites and associated high grade metamorphic rocks, Lofoten-Vesteraalen, Norway. Earth Planet. Sci. Lett., 7:93～98
Griffin W L, Brueckner H K. 1980. Caledonian Sm-Nd ages and a crustal origin for Norwegian eclogites. Nature, 285:319～320
Griffin W L, Taylor P N, Hakkinea J W et al. 1978. Archaean and Proterozoic crustal evolution in Lofoten-Vesteralen, Norway. J. Geol. Soc. Lond., 135:629～647
Grivet M, Rebetez M, Ben Ghouma N et al. 1993. Apatite fission-track age correction and thermal history analysis from projected track length distributions. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 103:157～169
Gruau G., Chauvel C, Arndt N T et al. 1990. Aluminum depletion in komatiites and garnet fractionation in the early Archean mantle: Hafnium isotopic constraints. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 3095～3101
Gruau G, Cornichet J, Le Coz-Bouhnik M. 1988. Improved determination of Lu/Hf ratio by chemical separation of Lu from Yb. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 72:353～356
Habfast K. 1983. Fractionation in the thermal ionization source. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 51: 165～89
Hale C J. 1987. The intensity of the geomagnetic field at 3. 5 Ga: paleointensity results from the Komati Formation, Barberton Mountain Land, South Africa. Earth Planet. Sci. Lett., 86. 354～364
Halliday A N, Davidson J P, Holden P et al. 1990. Trace-element fractionation in plumes and the origin of HIMU mantle beneath the Cameroon Line. Nature, 347: 523～528
Halliday A N, Dickin A P, Fallick A E et al. 1988. Mantle dynamics: A Nd, Sr, Pb and O isotope study of the Cameroon line volcanic chain. J. Petrol., 29: 181～211
Halliday A N, Davies G R, Lee D-C et al. 1992. Lead isotope evidence for young trace element enrichment in the oceanic upper mantle. Nature, 359:623～627
Halliday A N. 1984. . Coupled Sm-Nd and U-Pb systematics in Lite Caledonian granites and the basement under northern Britain. Nature, 307: 229～233
Hamelin B, Manhes G, Albarede F. 1985. Precise lead isotope measurements by the double spike technique: a reconsideration. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:173～182
Hamilton P J, O'Nion R K, Bridgwater D et al. 1983. Sm-Nd studies of Archean metasediments and metavolcanonics from West Greenland and theirnimplications for the Earth's early history. Earth Planet. Sci. Lett., 62:263～272
Hamilton P J, O'Nion R K, Evensen N M et al. 1979. Sm-Nd systematics of Lewisian gneisses: Implications for the origin of granulites. Nature, 277:25～28
Hammer C U, Clausen H B, Tauber H. 1986. Ice-core dating of the Pleistocene/Holocene boundary applied to a calibration of the ^{14}C time scale. Radiocarbon, 28: 284～291
Hanan B B, Kingsley R H, Schilling J G. 1986. Pb isotope evidence in the South Atlantic for migrating ridge-hotspot interactions. Nature, 322: 137～144
Hanes J A. 1991. K-Ar and $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology: methods and applications. In: Heaman L, Ludden J N (Eds.). Short Course Handbook on Applications of Radiogenic Isotope Systems to Problems in Geology. Min. Assoc. Canada, 27～57
Hanes J A, Clark S J, Archibald D A. 1988. An $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronological study of the Elzevir batholith and its bearing on the tectonothermal history of the southwestern Grenville Province, Canada. Can. J. Earth Sci., 25:1834～1845

Hanna G C. 1959. Alpha-radioactivity. In Segre E (Ed.). Experimental Nuclear Physics., Vol. 3. Wiley, 54～257

Hansen P G. 1987. Beyond the neutron drip line. Nature, 328:476～477

Hanson G N. 1978. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. Earth Planet. Sci. Lett., 38:26～43

Harland W B, Cox A V, Llewellyn P G et al. 1982. A Geologic Time Scale 1982. Cambridge Univ. Press, 131

Harmon R S, Hoefs J. 1995. Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from a global analysis of basalts from different geotectonic settings. Contrib. Mineral. Petrol., 120:95～114

Harper C T. 1967. On the interpretation of potassium-argon ages from Precambrian shields and Phanerozoic orogens. Earth Planet. Sci. Lett., 3:128～132

Harris C, Bell J D, Atkins F B. 1983. Isotopic composition of lead and strontium in lavas and coarse-grained blocks from Ascension Island, South Atlantic-an addendum. Earth Planet. Sci. Lett., 63:139～141

Harris W B. 1976. Rb-Sr glauconite isochron, Maestrichtian unit of Peedee Formation, North Carolina. Geology, 4:761～762

Harris P G, Hutchison R, Paul D K. 1972. Plutonic xenoliths and their relation to the upper mantle. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 271:313～323

Harrison T M. 1990. Some observations on the interpretation of feldspar $^{40}Ar/^{39}Ar$ results. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section),80:219～229

Harrison T M, Duncan I, McDougall I. 1985. Diffusion of ^{40}Ar in biotite temperature, pressure and compositional effects. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:2461～2468

Harrison T M, McDougall I. 1981. Excess ^{40}Ar in metamorphic rocks from Broken Hill, New South Wales: implications for $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra and the thermal history of the region. Earth Planet. Sci. Lett., 55:123～149

Hart B. 1983. Mantle periodotites and processes-the kimberlite sample. In Hawkesworth C J, Norry M. (Eds.). Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, 46～91

Hart S R, Hauri E H, Oschmann L A et al. 1992. Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. Science, 256:517～520

Hart S R, Kinloch E D. 1989. Osmium isotope systematics in Witwatersrand and Bushveld ore deposits. Econ. Geol., 84:1651～1655

Hart S R. 1988. Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies. Earth Planet. Sci. Lett., 90:273～296

Hart S R, Gerlach D C, White W M. 1986. A possible new Sr-Nd-Pb mantle array and consequences for mantle mixing. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 1551～1557

Hart R, Hogan L, Dymond J. 1985. The closed-system approximation for evolution of argon and helium in the mantle, crust and atmosphere. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section),. 52:45～73

Hart R, Dymond J, Hogan L et al. 1983. Mantle plume noble gas component in glassy basalts from Reykjanes Ridge. Nature, 305: 403～407

Hart S R. 1984. A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. Nature, 309: 753～757

Hart R, Dymond J, Hogan L. 1979. Preferential formation of the atmosphere-sialic crust system from the upper mantle. Nature, 278: 156～159

Hart S R, Schilling J-G, Powell J L. 1973. Basalts from Iceland and along the Reykjanes Ridge: Sr isotope gochemistry. Nature Phys. Sci., 246: 104～107

Hart S R. 1964. The petrology and isotopic-mineral age relation of a contact zone in the Front Range, Colorado. J. Geol., 72:493～525

Hart S R, Dodd R T. 1962. Excess radiogenic argon in pyroxenes. J. Geophys. Res., 67: 2998～2999

Haskin L A, Frey F A, Schmidt P A et al. 1966. Meteoritic, solar and terrestial rare-earth distributions. Phys. Chem. Earth, 7:167～321

Hattori K, Hart S R. 1991. Osmium-isotope ratios of platinum-group minerals associated with ultramafic intrusions: Os-isotopic evolution of the oceanic mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 107: 499～514

Hauri E H, Hart S R. 1993. Re-Os isotope systematics of HIMU and EMII oceanic island basalts from the south Pacific Ocean.

Earth Planet. Sci. Lett., 114: 353~371

Hauri E H, Shimizu N, Dieu J et al. 1993. Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle. Nature, 365: 221~227

Hawkesworth C J, O'Nions R K, Pankhurst R J et al. 1977. A geochemical study of island-arc and back-arc tholeiites from the Scotia Sea. Earth Planet. Sci. Lett., 36:253~262

Hawkesworth C J, Norry M J, Roddick J C et al. 1979a. $^{143}Nd/^{144}Nd$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios from the Azores and their significance in LIL element enriched mantle. Nature, 280:28~31

Hawkesworth C J, O''Nions R K, Arculus R J. 1979b. Nd and Sr isotope geochemistry of island arc volcanics, Grenada, Lesser Antilles. Earth Planet. Sci. Lett., 45:237~248

Hawkesworth C J, Erlank A J, Kempton P D et al. 1990b. Mantle metasomatism: isotope and trace element trends in xenoliths from Kimberley, South Africa. Chem. Geol., 85:19~34

Hawkesworth C J, Erlank A J, Marsh J S et al. 1983. Evolution of the continental lithosphere: evidence from volcanics and xenoliths in Southern Africa. In: Hawkesworth C J, Norry M J (Eds.). Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, 111~138

Hawkesworth C J, Hergt J M, McDermott F et al. 1991. Destructive margin magmatism and the contributions from the mantle wedge and subducted crust. Aust. J. Earth Sci., 38:577~594

Hawkesworth C J, Kempton P D, Rogers N W et al. 1990a. Continental mantle lithosphere, and shallow level enrichment processes in the Earth's mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 96: 256~268

Hawkesworth C J, Rogers N W, van Calsteren P W C et al. 1984. Mantle enrichment processes. Nature, 311:331~333

Hayes J D, Imbrie J, Shackleton N J. 1976. Variations in the Earth's orbit: pacemaker of the ice ages. Science, 194:1121~1132

Heizler M T, Lux D R, Decker E R. 1988. The age and cooling history of the Chain of Ponds and Big Island Pond plutons and the Spider Lake granite, west-central Maine and quebec. Amer. J. Sci., 288:925~952

Heming N G, Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta, 56:537~543

Hennecke E W, Manuel O K. 1975. Noble gases in CO_2 well gas, Harding County, New Mexico. Earth Planet. Sci. Lett., 27:346~355

Henning W. 1987. Accelerator mass spectrometry of heavy elements: ^{36}Cl to ^{205}Pb. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 323: 87~99

Hensley W K, Basset W A, Huizenga J R. 1973. Pressure dependence of the radioactive decay constant of beryllium-7. Science, 181:1164~1165

Herr W, Merz E, Eberhardt P et al. 1958. Zur Bestimmung der β Halbwertszeit des ^{176}Lu durch den nachweis von radiogenern ^{176}Hf. Z. Natur., 13a:268~273

Hess J, Bender M L, Schilling J G. 1986. Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. Science, 231:979~984

Hillam J, Groves C M, Brown D M et al. 1990. Dendrochronology of the English Neolithic. Antiquity, 64: 210~220

Hinton R W, Long J V P. 1979. High-resolution ion-microprobe measurement of lead isotopes: variations within single zircons from Lac Seul, Northwest Ontario. Earth Planet. Sci. Lett., 45: 309~325.

Hirt B, Tilton G R, Herr W et al. 1963. The half life of ^{187}Re. In: Geiss J, Goldberg E (Eds.). Earth Science Meteoritics. North Holland Pub., 273~280

Hiyagon H. 1994. Retention of solar helium and neon in IDPs in deep sea sediment. Science, 263:1257~1259

Hiyagon H, Ozima M, Marty B et al. 1992. Noble gases in submarine glasses from mid-ocean ridges and Loihi seamount: constraints on the early history of the Earth. Geochim. Cosmochim. Acta, 56:1301~1316

Hodell D A, Mead G A, Mueller P A. 1990. Variation in the strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. Science, 231:979~984

Hoefs J. 1987. Stable Isotope Geology. 3rd Edn. Springer-Verlag, 241

Hofmann A W, Hart S R. 1978. An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 38: 44～62

Hofmann A W, White W M. 1980. The role of subducted oceanic crust in mantle evolution. Carnegie Inst. Washington Yearbook, 79: 477～483

Hofmann A W, White W M. 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. Earth Planet. Sci. Lett., 57: 421～436

Hofmann E L, Naldrett A J, van Loon J C et al. 1978. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulfide fire-assay technique on large samples. Anal. Chim. Acta, 102:157～166

Hofmann H J, Beer J, Bonani G et al. 1987. ^{10}Be half-life and AMS-standards. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 29: 32～36

Holmes A. 1954. The oldest dated minerals of the Rhodesian Shield. Nature, 173: 612～617

Holmes A. 1946. All estimate of the age of the Earth. Nature, 157:680～684

Holmes A. 1932. The origin of igneous rocks. Geol. Mag., 69:543～558

Holmes A. 1913. The age of the earth. Harper and Brothers, 194

Honda M, McDougall I, Patterson D B. 1993. Solar noble gases in the Earth: The systematics of helium-neon isotopes in mantle derived samples. Lithos, 30:257～265

Honda M, McDougall I, Patterson D B et al. 1991. Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. Nature, 349: 149～151

Honda M, Reynolds J H, Roedder E et al. 1987. Noble gases in diamonds:occurences of solar-like helium and neon. J. Geophys. Res., 92:12507～12521

Hooker P, O'Nions R K, Pankhurst R J. 1975. Determination of rare～earth elements in U. S. G. S. standard rocks by mixed-solvent ion exchange and mass-spectrometric isotope dilution. Chem. Geol., 16:189～196

Horan M F, Morgan J W, Walker R J et al. 1992. Rhenium-osmium isotope constraints on the age of iron meteorites. Science, 255: 1118～1121

Houk R S. 1986. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. Anal. Chem. 58:97A～105A

Houk R S, Fassel V A, Flesch G D et al. 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. Anal. Chem., 52: 2283～2289

Houtennans F G. 1947. Das Alter des Urans. Z. Naturforsch, 29:322～328

Houtennans F G. 1946. Die Isotopen-Haufigkeiten im naturlichen Blei und dasAalter des Urans. Naturwissenschaften, 33:185～187

Huber B. 1970. Dendrochronology of central Europe. In: I. U. Olsson (Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 233～235

Huppert H E, Sparks R S J. 1985. Cooling and contamination of mafic and ultramafic magmas during ascent through continental crust. Earth Planet. Sci. Lett., 74:371～386

Hurford A J. 1990. Standardization of fission track calibration: recommendation by the Fission Track Working Group of the I. U. G. S. Subcommission on Geochronology. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 80: 171～178

Hurford A J, Carter A. 1991. The role of fission track dating in discrimination of provenance. In: Morton A C, Todd S P, Haughton P D W (Eds.). Developments in Sedimentary Provenance Studies. Geol. Soc. Spec. Pub., 57:67 ～78

Hurford A J, Fitch F J, Clarke A. 1984. Resolution of the age structure of the detrital zircon populations of two Lower Cretaceous sandstones from the Weald of England by fission track dating. Geol. Mag., 121: 269～277

Hurford A J, Green P F. 1983. The ζ age calibration of fission-track dating. Isol. Geosci., 1: 285～317

Hurford A J, Green P F. 1982. A users' guide to fission track dating calibration. Earth Planet. Sci. Lett., 59:343～354

Hurley P M, Rand J R. 1969. Pre-drift continental nuclei. Science, 164:1229～1242

Hurley P M, Bateman P C, Fairbairn H W et al. 1965. Investigation of initial ^{87}Sr/^{86}Sr ratios in the Sierra Nevada plutonic province. Bull. Geol. Soc. Amer., 76:165～174

Hurley P M, Hughes H, Faure G et al. 1962. Radiogenic strontium-87 model of continent formation. J. Geophys. Res., 67:

5315～5334

Hurley P M, Comier R F, Hower J et al. 1960. Reliability of glauconite for age measurement by K-Ar and Rb-Sr methods. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 44:1793～1808

Hutton J. 1788. Theory of the Earth; or an investigation of the laws observable in the composition, dissolution, and restoration of land upon the globe. Trans. Roy. Soc. Edin., 1:209～304

Iben I. 1967. Stellar evolution within and off the Main Sequence. Ann. Rev. Astron. Astrophys., 5: 571～626

Imbrie J, Hayes J D, Martinson D G, McIntyre A, Mix A. 1985. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}O$ record. In: Berger A L, Imbrie J, Hayes J, Kukla G, Saltzman (Eds.) Milankovitch and Climate, Part 1. Dordrecht: D. Reidel., 269～305

Ingram B L, Hein J R, Farmer G L. 1990. Age determinations and growth rates of Pacific ferromangnese deposits using strontium isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 54:1709～1721

Ingram M G, Chupka P. 1953. Surface ionisation source using multiple filaments. Rev. Sci. Instrum., 24: 518～520

Ishikawa T, Nakamura E. 1992. Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. Geochim. Cosmochim. Acta, 56:1633～1639

Issac N, Picciotto E. 1953. Ionium determination in deep-sea sediments. Nature, 171:742～743

Ivanovich M. 1982a. Spectroscopic methods. In: Ivanovich M, Harmon R S (Eds.). Uranium Series disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford Univ. Press, 107～144

Ivanovich M. 1982b. Uranium series disequilibria applications in geochronology. In: Ivanovich M, Harmon R S (Eds.). Uranium Series disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford Univ. Press, 56～78

Jacobsen S B. 1988. Isotopic constraints on crustal growth and recycling. Earth Planet. Sci. Lett., 90:315～329

Jacobsen S B, Pimentel-Klose M R. 1988. Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations. Geophys. Res. Lett., 15:393～396

Jacobsen S B, Wasserburg G J. 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 50:139～155

Jacobsen S B, Wasserburg G J. 1979. The mean age of mantle and crustal reservoirs. J. Geophys. Res., 84:7411～7427

Jacobsen S B, Wasserburg G J. 1978. Interpretation of Nd, Sr and Pb isotope data from Archaean migmatites in Lofoten-Vesteralen, Norway. Earth Planet. Sci. Lett., 41:245～253

Jambon A, Zimmermann J L. 1987. Major volatile from an Atlantic MORB glass: a size fraction analysis. Chem. Geol., 62: 177～189

Jaffey A H, Flynn K F, Glendenin L E et al. 1971. Precision measurement of the half-lives and specific activities of U235 and U238. Phys. Rev., C 4:1889～1907

Jager E. 1973. Die Alpine Orogenese im Lichte der radiometrischen Altersbestimmung. Eclogae Geol. Helv., 66:11～21

Jager E, Niggli E, Wenk E. 1967. Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralapen. Beitr. Geol. Karte Shwetz N. F., 134:1～67

Javoy M, Pineau F. 1991. The volatile record of a “popping” rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of the gas trapped in the vesicles. Earth planet. Sci. Lett., 107:598～611

Jeffrey P M, Hagan P J. 1969. Negative muons and the isotopic composition of the rare gases in the Earth's atmosphere. Nature, 223:1253

Johnson C M, Beard B L. 1993. Evidence from hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift. Nature, 362: 441～444

Jordan T H. 1978. Composition and development of the continental tectosphere. Nature, 274: 544～548

Jordan T H. 1975. The continental tectosphere. Rev. Geophys. Space Phys., 13 (3): 1～12

Jouzel C, Lorius C, Perfit J R, Genthon C, Barkov N I, Kotlyakov V M, Petrov V N. 1987. Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160000 years). Nature, 329:403～403

Kalsbeek F, Hansen M. 1989. Statistical analysis of Rb-Sr isotope data by the ‘bootstrap’ method. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 73: 289～297

Kamen M D. 1963. Early history of carbon-14. Science, 140:584～590

Kaneoka I, Takaoka N. 1980. Rare gas isotopes in Hawaiian ultramafic nodules and volcanic rocks: constraints on genetic relationships. Science, 208:1366~1368

Kaufman A J, Jacobsen S B, Knoll A H. 1993. The Vendian record of Sr and C isotopic variation in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. Earth Planet. Sci. Lett., 120:409~430

Kaufman A. 1971. U-series dating of Dead Sea carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta, 35:1269~1281

Kaufman A, Broecker W S. 1965. Comparison of ^{230}Th and ^{14}C ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville. J. Geophys. Res., 70:4039~4054

KennedyB M, Hiyagon H, Reynolds J H. 1990. Crustal neon: a striking uniformity. Earth Planet. Sci. Lett., 98:277~286

Kenyon P M. 1990. Trace element and isotopic effects arising from magma migration beneath mid-ocean ridges. Earth Planet. Sci. Lett., 101:367~378

Keto L S, Jacobsen S B. 1988. Nd isotopic variations of Phanerozoic paleo-oceans. Earth Planet. Sci. Lett., 90:395~410

Keto L S, Jacobsen S B. 1987. Nd and Sr isotopic variations of Early Paleozoic oceans. Earth Planet. Sci. Lett., 84:27~41

Khlapin V G. 1926. Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 178

Kieser W E, Beukens R P, Killius L R et al. 1986. Isotrace radiocarbon analysis-equipment and procedures. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 15:718~721

Kinny P D, Compston W, Williams I S. 1991. A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:849~859

Klein J, Fink D, Middleton R et al. 1991. Determination of the half-life of ^{41}Ca from measurements of Antarctic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., 103:79~83

Kober B, Pidgeon R T, Lippolt H J. 1989. Single-zircon dating by stepwise Pb-evaporation constrains the Archean history of detrital zircons from the Jack Hills, Western Australia. Earth Planet. Sci Lett., 91:286~296

Kober B. 1987. Single-zircon evaporation combined with Pb+ emitter bedding for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. Contrib. Mineral. Petrol., 96: 63~71

Kober B. 1986. Whole-grain evaporation for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations on single zircons using a double-filament ion source. Contrib. Mineral. Petrol., 93: 482~490

Koide M, Soutar A, Goldberg E D. 1972. Marine geochronology with ^{210}Pb. Earth Planet. Sci. Lett., 14:442~446

Kowallis B J, Heaton J S, Bringhurst K. 1986. Fission-track dating of volcanically derived sedimentary rocks. Geology, 14: 19~22

Kramers J D, Roddick J C M, Dawson J B. 1983. Trace element and isotopic studies on veined, metasomatic and 'MARID' xenoliths from Bultfontein, South Africa. Earth Planet. Sci. Lett., 65:90~106

Kramers J D. 1979. Lead, uranium, strontium, potassium and rubidium in inclusion-bearing diamonds and mantle-derived xenoliths from southern Africa. Earth Planet. Sci. Lett., 42:58~70

Krishnaswamy S, Lal D, Martin J et al. 1971. Geochronology of lake sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 11:407~414

Krogh T E, Corfu F, Davis D W et al. 1987. Precise U-Pb isotopic ages of diabase dykes and mafic to ultramafic rocks using trace amounts of baddeleyite and zircon. In: Halls H C, Fahrig W F (Eds.). Mafic Dyke Swarms. Geol. Assoc. Canada Spec. Pap., 34: 147~152

Krogh T E, Davis D W, Corfu F. 1984. Precise U-Pb zircon and badeleyite ages from the Sudbury area. In: Pye E G, Naldrett A J, Giblin P E. (Eds). The Geology and Ore Deposits of the Sudbury Structure. Ont. Geol. Surv Spec. Puc., 1: 431~447

Krogh T E. 1982a. Improved accuracy of U-Pb zircon dating by selection of more concordant fractions using a high gradient magnetic separation technique. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:631~635

Krogh T E. 1982b. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using the air abrasion technique. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 637~649

Krogh T E. 1973. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination. Geochim. Cosmochim. Acta, 37:485~494

Kroll V St. 1954. On the age detemination in deep-sea sediments by radium measurements. Deep-sea Res., 1:211~215

Kumar N, Gwiazda R, Anderson R F et al. 1993. $^{231}Pa/^{230}Th$ ratios in sediments as a proxy for past changes in Southern Ocean productivity. Nature, 362: 45～48

Kunz W, Schintlmeister I. 1965. Tabellen der Atomekerne, Teil II, Kernreaktionen. Akademie Verlag, 1022

Kurz E A. 1979. Channel electron multipliers. Amer. Lab., 11 (3): 67～74

Kurz M D, Gurney J J, Jenkins W J et al. 1987. Helium isotopic variability within single diamonds from Orapa kimberlite pipe. Earth Planet. Sci. Lett., 86:57～68

Kurz M D. 1986. Cosmogenic helium in a terrstrial rock. Nature, 320:435～439

Kurz M D, Meyer P S, Sigurdsson H. 1985. Helium isotopic systematics within the neovolcanic zones of Iceland. Earth Planet. Sci. Lett., 74:291～305

Kurz M D, Jenkins W J, Hart S R. 1982. Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantlee herogeneity. Nature, 297:43～46

Kusakabe M, Ku T L, Southon J R et al. 1987. The distribution of ^{10}Be and ^{9}Be in ocean water. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 29: 306～310

Ku T L, Liang Z C. 1984. The dating of impure carbonates with decay-series isotopes. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., A 223:563～71

Ku T L, Knauss K G, Mathieu G G. 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. Deep-Sea Res., 24:1005～1017

Ku T L. 1976. The uranium series methods of age determination. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 4:347～379

Ku T L. 1965. An cvaluation of the $^{234}U/^{238}U$ mcthod as a tool for dating pelagic sediments. J. Geophys. Res., 79:3457～3474

Kyser K T. 1986. Stable isotope variations in the mantle. In: Valley J W, Taylor H P, O'Neil J R. (eds.). Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineralogy 16. Washington: Mineral. Soc. Am., 141～164

Kyser K T, Rison W. 1982. Systematics of rare gas isotopes in basaltic lavas and ultramafic xenoliths. J. Geophys. Res., 87: 5611～5630

Labrie D, Reid J. 1981. Radiocarbon dating by infrared laser spectroscopy. Appl. Phys., 24:381～386

Lal D. 1988. In-situ-produced cosmogenic isotopes in terrestrial rocks. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 16: 355～388

Lal D. 1987. Production of ^{3}He in terrestrial rocks. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 66: 89～98

Lal D, Nishiizumi K, Klein J et al. 1987. Cosmogenic ^{10}Be in Zaire alluvial diamonds: implications to ^{3}He excess in diamonds. Nature, 328: 139～141

Lal D, Rajan R S, Tamhane A S. 1969. Chemical composition of nuclei of $Z>22$ in cosmic rays using meteoritic minerals as detectors. Nature, 221:33～37

Lal D, Peters B. 1967. Cosmic-ray produced radioactivity on the Earth. In: Handbook of Physics. 4612. Springer, 551 ～612

Lalou C, Reyss J L, Brichet E. 1993. Actinide-series disequilibrium as a tool to establish the chronology of deep-sea hydrothermal activity. Geochim. Cosmochim. Acta, 5～7:122～131

Lambert D D, Morgan J W, Walker R J et al. 1989. Rhenium-osmium and samarium-neodymium isotopic systematics of the Stillwater Complex. Science, 244: 1169～1174

Lanphere M A, Dalrymple G B. 1976. Identification of excess ^{40}Ar by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum technique. Earth Planet. Sci. Lett., 12:359～372

Lanphere M A, Dalrymple G B. 1966. Simplified bulb tracer system for argon analysis. Nature, 209:902～903

Lanphere M A, Wasserburg G J, Albee A L et al. 1964. Redistribution of strontium and rubidium isotopes during metamorphism, World Beater complex, Panamint Range, California. In: Craig H, Miller S L, Wasserburg G J (Eds.). Isotopic and Cosmic Chemistry. North Holland Pub., 269～320

Laslett G M, Green P F, Duddy I R et al. 1987. Thermal annealing of fission tracks in apatite, 2. A quantitative analysis. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 65:1～13

Laslett G M, Gleadow A J W, Duddy I R. 1984. The relationship between fission track length and track density in apatite. Nucl. Tracks, 9: 29～37

Laslett G M, Kendall W S, Gleadow A J W et al. 1982. Bias in measurement of fission-track length distributions. Nucl. Tracks, 6: 79～85

Lawrence J R, Meaux J R. 1993. The stable isotopic composition of ancient kaolinites of North America. In: Swart P K, Lohmann K C, McKenzie J, Savin S (Eds.) Climate Change in Continental Isotopic Records, Geographysical Monograph 78. Washington:AGU., 249～261

Lawrence J R, Taylor H P. 1972. Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. Geochim. Cosmochim. Acta, 36:1377～1393

Layer P W, Hall C M, York D. 1987. The derivation of $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra of single grains of hornblende and biotite by laser step-heating. Geophys. Res. Lett., 14:757～760

Lederer C M, Shirley V S. 1978. Table of Isotopes (7th Edn.). Wiley

Lee J K W, Onstott T C, Cashman K V. 1991. Incremental heating of hornblende in vacuo: implications for $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology and the interpretation of thermal histories. Geology, 19:872～876

Lee J K W, Onstott T C, Hanes J A. 1990. An $^{40}An/^{39}Ar$ investigation of the contact effects of a dyke intrusion, Kapuskasing Structural Zone, Ontario. Gontrib. Contrib. Mineral. Petrol., 105:87～105

Lee H W, Galindo-Uribarri A, Chng K H et al. 1984. The $^{12}CH_2^{2+}$ molecule and radiocarbon dating by accelerator mass spectrometry. Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res., B 5:208～210

Li W X, Lundberg J, Dickin A P et al. 1989. High-precision mass spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for paleoclimate studies. Nature, 339:534～536

Libby W F. 1952. Radiocarbon Dating. University of Chicago Press, 124

Libby W F. 1970. Ruminations on radiocarbon dating. In: Olsson I U(Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology. Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 629～640

Lichte F E, Wilson S M, Brooks R R et al. 1986. New method for the measurement of osmium isotopes applied to a New Zealand boundary shale. Nature, 322: 816～817

Lindner M, Leich D A, Russ G P et al. 1989. Direct determination of the half-life of ^{187}Re. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1597～1606

Lindner M, Leich D A, Borg R J et al. 1986. Direct laboratory determination of the ^{187}Re half-life. Nature, 320:246～248

Litherland A E. 1987. Fundamentals of accelerator mass spectrometry. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 323: 5～21

Litherland A E. 1980. Ultra-sensitive mass spectrometry with accelerators. Ann. Rev. Nucl. Part. Sci., 30: 437～473

Lovera O M, Richter F M, Harrison T M. 1991. Diffusion domains determined by ^{39}Ar released during step heating. J. Geophys. Res., 96:2057～2069

Lovera O M, Richter F M, Harrison T M. 1989. The $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochromometry for slowly-cooled samples having a distribution of domain sizes. J. Geophys. Res., 94:17917～17935

Luck J M, Allegre C J. 1991. Osmium isotopes in ophiolites. Earth Planet. Sci. Lett., 107:406～415

Luck J M, Allegre C J. 1984. ^{187}Re-^{187}Os investigation in sulphide from Cape Smith komatiite. Earth Planet. Sci. Lett., 68: 205～208

Luck J M, Allegre C J. 1983. ^{187}Re-^{187}Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences. Nature, 302:130～132

Luck J M, Turekian K K. 1983. Osmium-187/Osmium-186 in manganese nodules and the Cretaceous-Tertiary boundary. Science, 222:613～615

Luck J M, Allegre C J. 1982. The study of molybdenites through the ^{187}Re-^{187}Os chronometer. Earth Planet. Sci Lett., 61: 291～296

Luck J M, Birck J L, Allegre C J. 1980. ^{187}Re-^{187}Os systematics in meteorites: early chronology of the solar system and the age of the galaxy. Nature, 283: 256～259

Ludwig K R. 2001. 10 soplot/Ex 2.49. A Geochronological Toclkit for Microsoft Excel. Berkeleg Geochronology Center, Special Publication No 10.

Ludwig K R, Simmons K R, Szabo B J et al. 1992. Mass-spectrometric ^{230}Th-^{234}U-^{238}U dating of the Devils Hole calcite vein. Science, 258: 284～287

Ludwig K R, Szabo B J, Moore J G et al. 1991. Crustal subsidence rate off Hawaii determined from $^{234}U/^{238}U$ ages of drowned coral reefs. Geology, 19:171～174

Ludwig K R. 1980. Calculation of uncertainties of U-Pb isotope data. Earth Planet. Sci. Lett., 46: 212～220

Ludwig K R. 1977. Effect of initial radioactive daughter disequilibrium on U-Pb isotope apparent ages of young minerals. J. Res. U. S. Geol. Surv., 5:663～667

Lugmair G W, Marti K. 1978. Lunar initial $^{143}Nd/^{144}Nd$: differential evolution of the lunar crust and mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 39:349～357

Lugmair G W, Marti K. 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. Earth Planet. Sci. Lett., 35:273～284

Lugmair G W, Scheinin N B. 1975. Sm-Nd systematics of the Stannern meteorite. Meteoritics, 10:447～448(abstract)

Lugmair G W, Scheinin N B, Marti K. 1975. Search for extinct ^{146}Sm, 1. The isotopic abundance of ^{142}Nd in the Juvinas meteorite. Earth Planet. Sci. Lett., 27:79～84

Lundberg J, Ford D C, Schwarez H P et al. 1990. Dating sea level in caves: reply. Nature, 343:217～218

Lundberg L, Ticich T, Herzog G F et al. 1983. ^{10}Be and Be in the Maurice River-Union Lake system of Southern New Jersey. J. Geophys. Res., 88: 4498～4504

Luo S, Ku T L. 1991. U-series isochron dating: a generalised method employing total-sample dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 555～564

Lupton J E, Craig H. 1975. Excess ^{3}He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. Earth Planet. Sci. Lett., 26:133～139

Lupton J E. 1983. Terrestrial inert gases: isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 11: 371～414

Maaloe S, Aoki K. 1977. The major element composition of the upper mantle estimated from the composition of lherzolites. Contrib. Mineral. Petrol., 63: 161～173

Macfarlane R D, Kohman T P. 1961. Natural α radioactivity in medium-heavy elements. Phys. Rev., 121: 1758～1769

Macdougall J D. 1988. Seawater strontium isotopes, acid rain, and the Cretaceous-Tertiary boundary . Science, 239:485～487

Makishima A, Masuda A. 1994. Ce isotope ratios of N-type MORB. Chem. Geol., 188: 1～8

Makishima A, Nakamura E, Akimoto S et al. 1993. New constraints on the ^{138}La β-decay constant based on a geochronological study of granites from the Yilgarn Block, Western Australia. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 104: 293～300

Mamyrin B A, Tolstikhin I N. 1984. Helium Isotopes in Nature. Elsevier, 273

Mamyrin B A, Anufriyev G S, Kamenskiy I L et al. 1970. Determination of the composition of atmospheric helium. Geochem. Int., 7: 498～505

Mamyrin B A, Tolstikhin I N, Anufriyev G S et al. 1969. Anomalous isotopic composition of helium in volcanic gases. Dokl. Akad. Nauka SSSR.,184: 1197～1199

Mamyrin B A, Tolstikhin I N, Anufriyev G S et al. 1972. Isotopic composition of helium in Icelandic hot springs. Geokhimiya, 1972(11): 1396

Manhes G, Allegre C J, Dupre B et al. 1979. Lead-lead systematics, the ‘age of the Earth’ and the chemical evolution of our planet in a new representation space. Earth Planet. Sci. Lett., 44:91～104

Mangini A, Segl M, Bonani G et al. 1984. Mass-spectrometric ^{10}Be dating of deep-sea sediments applying the Zurich tandem accelerator. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 5:353～358

Mangini A, Diester-Haass L. 1983. Excess Th-230 in sediments off NW Africa traces upwelling in the past. In: Suess A E, Thiede J (Eds.). Coastal Upwelling. Plenum. Part A, 455～470

Manton W I. 1988. Separation of Pb from young zircons by single-bead ion exchange. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 73:147～152

Mantovani M S M, Hawkesworth C J. 1990. An inversion approach to assimilation and fractional crystallisation processes. Contrib. Mineral. Petrol., 105: 289～302

Marcantonio F, Zindler A, Reisberg L et al. 1993. Re-Os isotopic systematics in chromitites from the Stillwater Complex, Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, 57:4029～4037

Mariotti A, Lancelot C, Billen G. 1984. Natural isotopic composition of nitrogen as a tracer of origin for suspended organic matter in the Scheldt estuary. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 549～555

Marshall B D, DePaolo D J. 1982. Precise determination and petrogenetic studies using the K-Ca method. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 2537～2545

Marshall B D, DePaolo D J. 1989. Calcium isotopes in igneous rocks and the origin of granite. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:917～922

Martel D J, Deak J, Dovenyi P et al. 1989. Leakage of helium from the Pannonian basin. Nature, 342:908～912

Martin C E. 1989. Re-Os isotopic investigation of the Stillwater Complex, Montana. Earth Planet. Sci. Lett., 93: 336～344.

Martin C E. 1991. Osmium isotopic characteristics of mantle-derived rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 1421～1434

Martin C E, Esser B K, Turekian K K. 1991. Re-Os isotopic constraints on the formation of mantle and crustal reservoirs. Aust. J. Earth Sci., 38: 569～576

Martin E E, Macdougall J D. 1991. Seawater Sr isotopes at the Cretaceous/Tertiary boundary. Earth Planet. Sci. Lett., 104: 166～180

Marty B. 1989. Neon and xenon isotopes in MORB: implications for the Earth-atmosphere evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 94: 45～56

Marty B, Jambon A. 1987. C/^{3}He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. Earth Planet. Sci. Lett., 83: 16～26

Marty B, Craig H. 1987. Cosmic-ray-produced neon and helium in the summit lavas of Maui. Nature, 325: 335～377

Masuda A, Shimizu H, Nakai S et al. 1988. ^{138}La β-decay constant estimated geochronological studies. Earth Planet. Sci. Lett., 89: 316～322

Matsuda J, Murota M, Nagao K. 1990. He and Ne isotopic studies on the extraterrestrial material in deep-sea sediments. J. Geophys. Res., 95:7111～7117

Matsuda J, Sudo M, Ozima M et al. 1993. Noble gas partitioning between metal and silicate under high pressures. Science, 259: 788～790

Mattauch J. 1934. Zur Systematiek der Isotopen. Z. Physik, 91:361～371

Mattey D, Lowry D, Macpherson C. 1994. Oxygen isotope composition of mantle peridotite. Earth Planet. Sci. Lett., 128: 231～241

Maurette M, Pellas P, Walker R M. 1964. Etude des traces fission fossiles dans le mica. Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst., 87:6～17

Mazaud A, Laj C, Bard E et al. 1991. Geomaimetic field control of ^{14}C production over the last 80 kyr: implications for the radiocarbon time scale. Geophys Res. Lett., 18: 1885～1888

McCandless T E, Ruiz J. 1991. Osmium isotopes and crustal sources for platinum-group mineralization in the Bushveld Complex, South Africa. Geology, 19: 1225～1228

McCandless T E, Ruiz J, Campbell A R. 1993. Rhenium behaviour in molybdenite in hypogene and near-surface environments: implications for Re-Os geochronometry. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 889～905

McCorkell R, Fireman E L, Langway C C. 1967. Aluminium-26 and Beryllium-10 in Greenland Ice. Science, 158:1690～1692

McCulloch M T, Bennett V C. 1993. Evolution of the early Earth: constraints from ^{143}Nd-^{142}Nd isotopic systematics. Lithos, 30:237～255

McCulloch M T, Jaques A L, Nelson D R et al. 1983. Nd and Sr isotopes in kimberlites and lamproites from Western Australia: an enriched mantle origin. Nature, 302:400～403

McCulloch M T, Chappell B W. 1982. Nd isotopic characteristics of S- and I-type granites. Earth Planet. Sci. Lett., 58:51～64

McCulloch M T, Compston W. 1981. Sm-Nd age of Kambalda and Kanowna greenstones and heterogeneity in the Archean mantle. Nature, 294:322～327

McCulloch M T, Wasserburg G J. 1978. Sm-Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation. Science, 200:1003～1011

McDermott F, Defant M J, Hawkesworth C J et al. 1993. Isotope and trace element evidence for three component mixing in the genesis of the North Luzon arc lavas (Philippines). Contrib. Mineral. Petrol., 113:9～23

McDermott F, Grun R, Stringer C B et al. 1993. Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. Nature, 363: 252～255

McDougall I, Polach H A, Stipp J J. 1969. Excess radiogenic argon in young subaerial basalts from the Auckland volcanic field, New Zealand. Geochim. Cosmochim. Acta, 33:1485～1520

McIntyre G A, Brooks A C, Compston W et al. 1966. The statistical assessment of Rb-Sr isochrons. J. Geophys. Res., 71: 5459～5468

McKenzie D. 1979. Finite deformation during fluid flow. Geophys. J. Roy. Astr. Soc., 58:689～715

McKenzie D P, O'Nions R K. 1983. Mantle reservoirs and ocean island basalts. Nature, 301: 229～231

McKerrow W S, Lambert R St J, Chamberlain V E. 1980. The Ordovician, Silurian and Devonian time scale. Earth Planet. Sci. Lett., 51:1～8

McLennan S M, McCulloch M T, Taylor S R et al. 1989. Effects of sedimentary sorting on neodymium isotopes in deep-sea turbidites. Nature, 337:547～549

Meadows J W, Armani R J, Callis E L et al. 1980. Half-life of ^{230}Th. Phys. Rev., C 22: 750～754

Measures C I, Edmond J M. 1982. Beryllium in the water column of the central North Pacific. Nature, 297: 513

Menzies M A. 1989. Cratonic, circum-cratonic and oceanic mantle domains beneath the Western United States. J. Geophys. Res., 94:7899～7915

Menzies M A, Hawkesworth C J. 1987. Mantle Metasomatism. Academic Press, 472

Menzies M A, Murthy V R. 1980. Enriched mantle: Nd and Sr isotopes in diopsides from kimberlite nodules. Nature, 283: 634～636

Mergrue G H. 1973. Spatial distribution of ^{40}Ar/^{39}Ar ages in lunar breccia 14301. J. Geophys. Res., 78:3216～3221

Mergrue G H. 1967. Isotopic analysis of rare gases with a laser microprobe. Science, 157:1555～1556

Merrihue C, Turner G. 1966. Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. J. Geophys. Res., 71:2852～2857

Merrihue C. 1964. Rare gas evidence for cosmogenic dust in modern Pacific red clay. Ann. N. Y. Acad. Sci., 119:351～367

Merrill J R, Lyden E F X, Honda M et al. 1960. The sedimentary geochemistry of the beryllium isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 18:108～129

Mertz D F, Devey C W, Todt W et al. 1991. Sr-Nd-Pb isotope evidence against plume-asthenosphere mixing north of Iceland. Earth Planet. Sci. Lett., 107:243～255

Michard A, Albarede F. 1985. Hydrothermal uranium uptake at ridge crests. Nature, 317: 244～246

Middleton R, Klein J. 1987. ^{26}Al: measurement and applications. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 323: 121～123

Milankovitch M M. 1941. Canon of insolation and the ice age problem. Koniglich Serbische Akademie, Beograd. [Translation, Israel Prog. Sci. Trans. . Washington D. C.]

Mitchell J G. 1968. The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination. Geochim. Cosmochim. Acta, 32: 781～790

Monaghan M C, Klein J, Measures C I. 1988. The origin of ^{10}Be in island-arc volcanic rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 89: 288～298

Mook W G. 1986. Business meeting: Recommendations/resolutions adopted by the Twelfth International Radiocarbon conference. Radiocarbon, 28:799

Mook W G, Streurman H J. 1983. Physical and chemical aspects of radiocarbon dating. P. A. C. T. (Physical And Chemical Techniques in Archaeology), 8:31～55

Moorbath S, Taylor P N. 1981. Isotopic evidence for continental growth in the Precambrian. In: Kroner (Ed.). Precambrian Plate Tectonics. Elsevier, 491～525

Moorbath S, Taylor P N, Goodwin R. 1981. Origin of granite magma by crustal remobilisation: Rb-Sr and Pb/Pb geochronol-

ogy and isotope geochemistry of the late Archaean Qorqut Granite complex of southern West Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:1051～1060

Moorbath S, Thompson R N. 1980. Strontium isotope geochemistry and petrogenesis of the early Tertiary lava pile of the Isle of Skye, Scotland and other basic rocks of the British Tertiary Province: an example of magma crust interaction. J. Petrol., 21:217～231

Moorbath S. 1976. Age and isotope constraints for evolution of Archean crust. In: windley B F (Ed.). The Early History of the Earth. Wiley, 351～360

Moorbath S, Pankhurst R J. 1976. Further rubidium-strontium age and isotope evidence for the nature of the late Archean plutonic event in West Greenland. Nature, 262:124～126

Moorbath S, Welke H. 1969. Lead isotope studies on igneous rocks from the Isle of Skye, Northwest Scotland. Earth Planet. Sci. Lett., 5: 217～230

Moore I G, Clague D A, Ludwig X R et al. 1990. Subsidence and volcanism of the Haleakala Ridge, Hawaii. J. Volc. Geotherm. Res., 42:273～284

Moore W S. 1982. Late Pleistocene sea-level history. In: Ivanovich M, Harmon R S (Eds.). Uranium Series Disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford Univ. Press, 481～496

Morgan J P, Shearer P M. 1993. Seismic constraints on mantle flow and topography of the 660 km discontinuity: evidence for whole-mantle convection. Nature, 365: 506～511

Morgan J W, Walker R J, Grossman J N. 1992. Rhenium-osmium isotope systematics in meteorites I: magmatic iron meteorite groups IIAB and IIIAB. Earth Planet. Sci. Lett., 108: 191～202

Morgan J W. 1985. Osmium isotope constraints on Earth's accretionary history. Nature. 317: 703～705.

Morgan J W, Walker R J, Grossman J N. 1992. Rhenium-osmium isotope systematics in meteorites 1: magmatic iron meteorite groups IIAB and IIIAB. Earth Planet. Sci. Lett., 108: 191～202

Morgan W J. 1971. Convection plumes in the lower mantle. Nature, 230:42～43

Mork M B E, Mearns E W. 1986. Sm-Nd isotopic systematics of a gabbro-eclogite transition. Lithos, 19:255～267

Morris J D, Leeman W P, Tera F. 1990. The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. Nature, 344: 31～36

Morris J D, Tera F. 1989. ^{10}Be and ^{9}Be in mineral separates and whole-rocks from island arcs: implications for sediment subduction. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 3197～3206

Morris J D, Hart S R. 1983. Isotopic and incompatible element constraints on the genesis of island arc volcanics: Cold Bay and Amak Islands, Aleutians. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 2015～2030

Morrison P, Pine J. 1955. Radiogenic origin of the helium isotopes in rocks. Ann. N. Y. Acad. Sci., 62: 69～92

Morton J P, Long L E. 1980. Rb-Sr dating of Palaeozoic glauconite from the Llano region, central Texas. Geochim. Cosmochim. Acta, 44:663～672

Mowe I G, Clague D A, Ludwig X R et al. 1990. Subsidence and volcanism of the Haleakala Ridge, Hawaii. J. Volc. Geotherm. Res., 42:273～284

Mussett A E, Dalrymple G B. 1968. An investigation of the source of air Ar contamination in K-Ar dating. Earth Planet. Sci. Lett., 4:422～426

Naeser N D, Naeser C W, McCulloch T H. 1989. The application of fission-track dating to the depositional and thermal history of rocks in sedimentary basins. In: Naeser N D, McCulloch T H (Eds.). Thermal History of Sedimentary Basins. Springer-Verlag, 157～180

Naeser N D, Naeser C W. 1984. Fission-track dating. In: Mahaney W C (Ed.). Quaternary Dating Methods. Developments in Paleontology and Stratigraphy 7. Elsevier, 87～100

Naeser C W. 1981. The fading of fission tracks in the geologic environment-data from deep drill holes. Nucl. Tracks, 5:248～250 (abstract)

Naeser C W, Zimmermann R A, Cebula G T. 1981. Fission-track dating of apatite and zircon: an inter-laboratory comparison. Nucl. Tracks, 5: 65～72

Naeser C W. 1979a. Fission-track dating and geological annealing of fission tracks. In: Jager E, Hunziker J C (Eds.). Lectures in Isotope Geology. Springer-Verlag, 154～169

Naeser C W. 1979b. Thermal history of sedimentary basins: Fission-track dating of subsurface rocks. In: Scholle P A, Schluger P R (Eds.). Aspects of Diagenesis. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Pub., 26: 109～120

Naeser C W, Faul H. 1969. Fission track annealingin apatite and sphene. J. Geophys. Res., 74: 705～710

Nagao K, Takaoka N, Matsubayashi O. 1979. Isotopic anomalies of rare gases in the Nigorikawa geothermal area, Hokkaido, Japan. Earth Planet. Sci. Lett., 44:82～90

Nakai S, Shimizu H, Masuda A. 1986. A geochronometer using lanthanum-138. Nature, 320: 433～435

Naldrett A J. 1989. Magmatic Sulphide Deposits. Oxford Univ. Press, 186

Naldrett A J, Rao B V, Evensen N M. 1986. Contamination at Sudbury and its role in ore formation, In: Gallagher M J, Ixer R A, Neary C R et al. (Eds.). Metallogeny of Basic and Ultrahasic Rocks. Spec. Pub. Inst. Mining & Metall., 75～92

Naldrett S N. 1984. Half-life of rhenium: geologic and cosmologic ages. Can. J. Phys., 62: 15～20

Naudet R. 1976. The Oklo nuclear reactors: 1800 million years ago. Interd. Sci., 1: 72～84

Nelson D R, McCulloch M T. 1989. Petrogenetic applications of the ^{40}K-^{40}Ca radiogenic decay scheme-a reconnaissance study. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 79:275～293

Nelson D R, Chivas A R, Chappell B W et al. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island source. Geochim. Coimochim. Acta, 52:1～17

Nelson B K, DePaolo D J. 1988. Application of Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics to studies of provenance and basin analysis. J. Sed. Petrol., 58:348～357

Nelson B K, DePaolo D J. 1985. Rapid production of continental crust 1.7 to 1.9 b. y. ago: Nd isotopic evidence from the basement of the North American mid-continent. Geol. Soc. Amer. Bull., 96: 746～754

Neumann W, Huster H. 1974. The half-life of ^{87}Rb measured as a difference between the isotopes ^{87}Rb and ^{85}Rb. Z. Physik, 270:121～127

Newsome H E, White W M, Jochum K P et al. 1986. Siderophile element abundances in oceanic basalts, Pb isotope evolution and growth of the Earth's core. Earth Planet. Sci. Lett., 80: 299～313

Nier A O, Schlutter D J. 1990. Helium and neon is stratospheric particles. Meteoritics, 25: 263～267

NierA O, Thompson R W, Murphy B F. 1941. The isotopic constitution of lead and the measurement of geological time III. Phys. Rev., 60:112～117

Nier A O. 1940. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. Rev. Sci. Instrum., II:212～216

Nishiizumi K, Kohl C P, Arnold J R et al. 1991a. Cosmic-ray produced ^{10}Be and ^{26}Al in Antarctic rocks: exposure and erosion history. Earth Planet. Sci. Lett., 104:440～454

Nishiizumi K, Kohl C P, Shoemaker J R et al. 1991b. In-situ ^{10}Be and ^{26}Al exposure ages at Meteor Crater, Arizona. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:2699～2703

Nishiizumi K, Elmore D, Kubik P W. 1989a. Update on terrestrial ages of Antarctic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., 93:299～313

Nishiizumi K, Winterer E L, Kohl C P et al. 1989b. Cosmic ray production rates of ^{10}Be and ^{26}Al in quartz from glacially polished rocks. J. Geophys. Res., 94: 17:907～915

Nishiizumi K, Lal D, Klein J et al. 1986. Production of ^{10}Be and ^{26}Al by cosmic rays in terrestrial quartz in-situ and implications for erosion rates. Nature, 319:134～136

Nishiizumi K, Arnold J R, Elmore D et al. 1979. Measurements of ^{36}Cl in Antarctic meteorites and Antarctic ice using a van de Graaff accelerator. Earth Planet. Sci. Lett., 45: 285～292

Nixon P H, Rogers N W, Gibson I L et al. 1981. Depleted and fertile mantle xenoliths from southern African kimberlites. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 9:285～309

Noble S R, Lightfoot P C, Scharer U. 1989. A method for single-filament isotopic analysis of Nd using in situ reduction. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 79: 15～19

Norman E B, Nelson M A. 1983. Half-life and decay scheme of ^{138}La. Phys. Rev., C 27:1321～1324

Norry M J, Fitton J G. 1983. Compositional differences between oceanic and continental basic lavas and their significance. In: Hawkesworth C J, Norry M J (Eds). Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, 5～19

Notsu K, Mabuchi H, Yoshioka O et al. 1973. Evidence of the extinct nuclide ^{146}Sm in 'Juvinas' achondrite. Earth Planet. Sci. Lett., 19:29～36

Odin G S, Gale N H, Dore F. 1985. Radiometric dating of Late Precambrian times. In: Snelling N J (Ed.). The Chronology of the Geological Record. Mem. Geol. Soc. Lond., 10:65～72

Odin G S, Dodson M H. 1982. Zero isotopic age of glauconies. In: Odin G S (Ed.). Numerical Dating in Stratigraphy. Wiley, 277～305

Oeschger H, Houtennans J, Loosli H et al. 1970. The constancy of cosmic radiation from isotope studies in meteorites and on the Earth. In: Olsson I U (Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 471～498

O'Hara M J, Mathews R E. 1981. Geochemical evolution in an advancing, periodically replenished, periodically tapped, continuously fractionated magma chamber. J. Geol. Soc. Lond., 138:237～277

O'Hara M J. 1975. Is there an Icelandic mantle plume? Nature, 253:708～710

O'Hara M J. 1973. Non-primary magmas and dubious mantle plume beneath Iceland. Nature, 243: 507～508

Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Valley J W, Taylor H P, O'Neil J R. (eds.). Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineralogy 16. Washington: Mineral. Soc. Am., 491～560

Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of Sulfur and Carbon, In: Barnes H(ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. New York: John Wiley and Sons

Olson P. 1984. Mixing of passive heterogeneities by mantle convection. . J. Geophys. Res., 89:B425～B436

Olson P, Silver P G., Carlson R W. 1990. The large-scale structure of convection in the Earth's mantle. Nature, 344:209～215

Olsson I U. 1980. ^{14}C in extractives from wood. Radiocarbon, 22:515～524

Olsson I U, El-Daoushy M F A F, Abdel-Mageed A I et al. 1974. A comparison of different methods for pretreatment of bones. Geol. Foren. Slockh. Forhandl, 96:171～181

O'Nions R K, Oxburgh E R. 1988. Helium volatile fluxes and the development of continental crust. Earth Planet. Sci. Lett., 90: 331～347

O'Nions R K. 1984. Isotopic abundances relevant to the identification of magma sources. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A310:591～603

O'Nions R K, Hamilton P J, Hooker P J. 1983a. A Nd isotope investigation of sediments related to crustal development in the British Isles. Earth planet. Sci. Lett., 63:229～240

O'Nions R K, Oxburgh E R. 1983b. Heat and helium in the Earth. Nature, 306: 429～436

O'Nions R K, Evensen N M, Hamilton P J. 1979. Geochemical modelling of mantle differentiation and crustal growth. J. Geophys. Res., 84: 6091～6101

O'Nions R K, Pankhurst R J. 1973. Secular variation in the Sr-isotope composition of Icelandic volcanic rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 21: 12～21

O'Nions R K, Carter S R, Evensen N M et al. 1979. Geochemical and cosmochemical applications of Nd isotope analysis. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 7:11～38

O'Nions R K, Evensen N M, Hamilton P J. 1980. Differentiation and evolution of the mantle. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 297: 479～493

O'Nions R K, Carter S R, Cohen R S et al. 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. Nature, 435～438

O'Nions R K, Hamilton P J, Evensen N M. 1977. Variations in ^{143}Nd/^{144}Nd and ^{87}Sr/^{86}Sr ratios in oceanic basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 34: 13～22

Onstott T C, Hall C M, York D. 1989. $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermo-chronometry of the Imataca complex, Venezuela. Precambrian Res., 42:255～291

Osmond J K, Cowart J B. 1982. Ground water. In: Ivanovich M, Harmon R S (Eds.). Uranium Series Disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford Univ. Press, 202～245

Otto J B, Blank W K, Dahl D A. 1988. A nitrate precipitation technique for preparing strontium for isotopic analysis. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 72: 173～179

Oversby V M. 1974. A new look at the lead isotope growth curve. Nature, 248: 132～133

Oxburgh E R, O'Nions R K, Hill R I. 1986. Helium isotopes in sedimentary basins. Nature, 324: 632～635.

Ozima, M. and Zashu, S. 1991. Noble gas state of the ancient mantle as deduced from noble gases in coated diamonds. Earth Planet. Sci. Lett., 105:13～27

Ozima M, Zashu S. 1988. Solar-type Ne in Zaire cubic diamonds. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 19～25

Ozima M, Podosek F A, Igarashi G. 1985. Terrestrial xenon isotope constraints on the early history of the Earth. Nature, 315: 471～474

Ozima M, Zashu S. 1983. Primitive helium in diamonds. Science, 219:1067～1068

Palacz Z A, Saunders A D. 1986. Coupled trace element and isotope enrichment in the Cook-Austral-Samoa islands, southwest Pacific. Earth Planet. Sci. Lett., 79:270～280

Palmer M R. 1991. Boron-isotope systematics of Halmahera arc (Indonesia) lavas: evidence for involvement of the subducted slab. Geology, 19:215～217

Palmer M R, Edmond J M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 92:11～26

Palmer M R, Spivack M, Edmond J M. 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. Geochim. Cosmochim. Acta, 51:2319～2323

Pankhurst R J, Pidgeon R T. 1976. Inherited isotope systems and the source region pre-history of early Caledonian granites in the Dalradian series of Scotland. Earth Planet. Sci. Lett., 31:55～68

Papanastassiou D A, Huneke J C, Esat T M et al. 1978. Pandora's box of the nuclides. In: Lunar Planet. Sci. IX, Lunar Planet. Sci. Inst., Houston, Texas, 859～861 (abstract)

Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 1970. Rb-Sr ages of lunar rocks from the Sea of Tranquillity. Earth Planet. Scit. Lett., 8:1～19

Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 1969. Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. Earth Planet. Sci. Lett., 5:361～376

Park R, Epstein S. 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 21:110～126

Parrish R R. 1987. An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 66:99～102

Parrish R R, Krogh T E. 1987. Synthesis and purification of ^{205}Pb for U-Pb geochronology. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 66: 103～110

Patchett P J, Arndt N T. 1986. Nd isotopes and tectonics of 1.9～1.7 Ga crustal genesis. Earth Planet. Sci. Lett., 78: 329～338

Patchett P J, White W M, Feidmann H et al. 1984. Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and enistal recycling into the Earth's mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 69:365～378

Patchett P J. 1983. Hafnium isotope results from ocean ridges and Kerguelen. Lithos, 16: 47～51

Patchett P J, Tatsumoto M. 1981. Lu/Hf in chondrites and definition of a chondritic hafnium growth curve. Lunar Planet. Sci. XII: 822～824

Patchett P J, Kouvo O, Hedge C E et al. 1981. Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: Evidence from Hf isotopes. Contrib. Mineral. Petrol., 78:279～297

Patchett P J, Gale N H, Goodwin R et al. 1980. Rb-Sr whole rock isochron ages of late Precambrian to Cambrian igneous rocks from southern Britain. J. Geol. Soc. Lond., 137:649～656

Patchett P J, Tatsumoto M. 1980a. A routine high precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Conirib.

Mineral. Petrol., 75: 263～267

Patchett P J, Tatsumoto M. 1980b. Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. Nature, 288: 571～574

Patchett P J, Tatsumoto M. 1980c. Hafnium is variations in oceanic basalts. Geophys. Res. Lett., 7:1077～1080

Patchett P J. 1980. Sr isotopic fractionation in Ca-Al inclusions from the Allende meteorite. Nature, 283: 438～441

Patchett P J, Tatsumoto M. 1980. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. Contrib. Mineral. Petrol., 75:263～267

Patchett P J, Gale N H, Goodwin R et al. 1980. Rb-Sr whole-rock isochron ages of late Precambrian to Cambrian igneous rocks from southern Britain. J. Geol. Soc. Lond., 137:649～656

Patterson D B, Honda M, McDougall I. 1990. Atmospheric contamination: a possible source for heavy noble gases in basalts from Loihi Seamount, Hawaii. Geophys. Res. Lett., 17: 705～708

Patterson C C. 1956. Age of meteorites and the Earth. Geochim. Cosmochim. Acta, 10: 230～237

Pavich M J, Brown L, Valett-Silver J N et al. 1985. ^{10}Be analysis of a Quaternary weathering profile in the Virginia Piedmont. Geology, 13: 39～41

Pearce J. 1983. The role of sub-continental lithosphere in magma genesis at destructive plate margins. In: Hawkesworth C J, Norry M J (Eds). Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, 230～249

Pearson G W, Pilcher J R, Baillie M G L et al. 1977. Absolute radiocarbon dating using a low altitude European tree-ring calibration. Nature, 270: 25～28

Pegram W J, Krishnaswami S, Ravizza G E et al. 1992. The record of seawater ^{187}Os/^{186}Os variation through the Cenozoic. Earth Planet. Sci. Lett., 113: 569～576

Pepin R O, Signer P. 1965. Primordial rare gases in meteorites. Science, 149:253～265

Peterman Z E, Hedge C E, Tourtelot H A. 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. Geochim. Cosmochim. Acta, 34: 105～120

Pettingill H S, Patchett P J. 1981. Lu-Hf total rock age for the Amitsoq gneisses. West Greenland. Earth Planet. Sci. Lett., 55: 150～156

Phillips F M, Bentley H W, Davis S N et al. 1986. Chlorine 36 dating of very old groundwater 2. Milk River aquifer, Alberta, Canada. Water Resour. Res., 22: 2003～2016

Phillips F M, Mattick J L, Duval T A. 1988. Chlorine 36 and tritium from nuclear weapons fallout as tracers for long-term liquid and vapour movement in desert soils. Water Resour. Res., 24: 1877～1891

Phillips F M, Zreda M G, Smith S S et al. 1991. Age and geomorphic history of Meteor Crater, Arizona, from cosmogenic ^{36}Cl and ^{14}C in rock varnish. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:2695～2698

Phinney D, Tennyson J, Frick U. 1978. Xenon in CO_2 well gas revisited. J. Geophys. Res., 83: 2313～2319

Picciotto E G, Wilgain S. 1954. Thorium determination in deep-sea sediments. Nature,173:632～633

Pidgeon R T, Aftalion M. 1978. Cogenetic and inherited zircon U-Pb systems in granites: Palaeozoic granites of Scotland and England. In: Bowes D R, Leake B E (Eds.). Crustal Evolution in Northwestern Britain and Adjacent Regions. Geol. Soc.. Spec. Issue, 10:183～220

Pidgeon R T, Bowes D R. 1972. Zircon U/Pb ages of granulites from the central region of the Lewisian, north western Scotland. Geol. Mag., 109:247～258

Piepgras D J, Wasserburg G J. 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. Geochim. Cosmochim. Acta, 51:1257～1271

Piepgras D J, Wasserburg G J. 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. Earth Planet. Sci. Lett., 50:128～138

Piepgras D J, Wasserburg G J, Dasch E J. 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. Earth Planet. Sci. Lett., 45:223～236

Piggot C S, Urry W D. 1942. Time relations in ocean sediments. Bull. Geol. Soc. Am., 53: 1187～1210

Piggot C S, Urry W D. 1939. The radium content of an ocean bottom core. J. Wash. Acad. Sci., 29: 405～415

Pinson W H, Schnetzler C C, Beiser E et al. 1963. Rb-Sr age of stony meteorites. MIT Geochron. Lab. 11th Ann. Rep., NYO～10: 517

Purdy J W, Jager E. 1976. K-Ar ages on rock-forming minerals from the Central Alps. Mem. Inst. Geol. Mineral. Univ. Padova, 30:3～31

Polve M, Allegre C J. 1980. Orogenic lherzolite complexes studied by ^{87}Rb-^{87}Sr: a clue to understanding the mantle convection process? Earth Planet. Sci. Lett., 51: 71～93

Popp B N, Podosek F A, Brannon J C et al. 1986. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in Permo-Carboniferous sea water from the analyses of well-preserved brachiopod shells. Geochim. Cosmochim. Acta, 50:1321～1328

Poreda R J, Farley K A. 1992. Rare gases in Samoan xenoliths. Earth Planet. Sci. Lett., 113: 129～144

Potts P J. 1987. Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie, 602

Price P B, Walker R M. 1963. Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. J. Geophys. Res., 68: 4847～4862

Price P B, Walker R M. 1962a. Chemical etching of charged particle tracks in solids. J. Appl. Phys., 33:3407～3412

Price P B, Walker R M. 1962b. Observation of fossil particle tracks in natural micas. Nature, 196: 732～734

Prinzhofer A, Lewin E, Allegre C J. 1989. Stochastic melting of the marble cake mantle: evidence from local study of the East Pacific Rise at 12°50' N. Earth Planet. Sci. Lett., 92:189～206

Provost A. 1990. An improved diagram for isochron data. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 80: 85～99

Przybylowicz W, Schwarcz H P, Lathiam A G. 1991. Dirty calcites. 2. Uranium-series dating of artificial calcite-detritus mixtures. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 86:161～178

Purser K H, Liebert R B, Litherland A E et al. 1977. An attempt to detect stable N-ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis. Rev. Phys. Appl., 12: 1487～1492

Raffenach J C, Menes J, Devillers C et al. 1976. Etudes chimiques et isotopiques de l'uranium, de l'uranium, du plomb et de plusieurs produits de fission dans un echantillon de mineral du reacteur naturel d'Oklo. Earth Planet. Sci. Lett., 30: 94～108

Raisbeck G M, Yiou F, Fruneau M et al. 1981a. Cosmogenic ^{10}Be concentrations in Antarctic ice during the past 30,000 years. Nature, 292: 825～826

Raisbeck G M, Yiou F, Lieuvin M et al. 1981b. ^{10}Be in the environment: some recent results and their application. Proc. Symp. Accel. Mass Spectrom. Argonne Natl, Lab., 228～243

Raisbeck G M, Yiou F, Fronean M et al. 1980. ^{10}Be concentration and residence time in the deep ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 51: 275～278

Raisbeck G M, Yiou F, Fruneau, M et al. 1979. Deposition rate and seasonal variations in precipitation of cosmogenic ^{10}Be. Nature, 282:279～280

Raisbeck G M, Yiou F, Fruneau M et al. 1978. Measurements of ^{10}Be in 1000 and 5000 year old Antarctic ice. Nature, 275: 731～733

Ralph E K, Michael H N. 1974. Twenty-five years of radiocarbon dating. Amer. Scient., 62:553～560

Ralph E K. 1971. Carbon-14 dating. In: Michael H N, Ralph E K (Eds.). Dating Techniques for the Archaeologist. M. I. T. Press, 1～48

Ravizza G E, Turekian K K. 1992. The osmium isotopic composition of organic-rich marine sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 110:1～6

Raymo M E, Ruddiman W F, Froelich P N. 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. Geology, 16:649～653

Read H H. 1948. Granites and granites. In: Gilluly J (Ed.). Origin of Granite. Geol. Soc. Amer. Mem., 28: 1～19

Reeves H. 1974. Origin of the light elements. Ann. Rev. Astron. Astrophys., 12:437～469

Reimer G M, Storzer D, Wagner G A. 1970. Geometry factor in fission track counting. Earth Planet. Sci. Lett., 9:401～404

Reisberg L C, Zindler A, Marcantonio F et al. 1993. Os isotope systematics in ocean island basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 120: 149～167

Reisberg L C, Allegre C J, Luck J M. 1991. The Re-Os systematics of the Ronda Ultramafic Complex of southern Spain. Earth Planet. Sci. Lett., 105: 196～213

Rex D C, Guise P G, Wartho J A. 1993. Disturbed $^{40}Ar/^{39}Ar$ spectra from hornblendes: thermal loss or contamination? Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section),103:271～281

Reynolds J H. 1963. Xenology. J. Geophys. Res., 68: 2939～ 2956

Reynolds J H. 1960. Determination of the age of the elements. Phys. Rev. Lett., 4: 810

Reyss J L, Yokoyama Y, Guichard F. 1981. Production cross sections of ^{26}Al, ^{22}Na, ^{7}Be from argon and of ^{10}Be, ^{7}Be from nitrogen: implications for the production rates of ^{26}Al and ^{10}Be in the atmosphere. Earth Planet. Sci. Lett., 53: 203～210

Richard P, Shimizu N, Allegre C J. 1976. $^{143}Nd/^{144}Nd$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 31:269～278

Richardson S H, Gurney J J, Erlank A J et al. 1984. Origin of diamonds in old enriched mantle. Nature, 310:198～202

Richter F M, Tureldan K K. 1993. Simple models for the geochemical response of the ocean to climatic and tectonic forcing. Earth Planet. Sci. Lett., 119:121～131

Richter F M, Rowley D B, DePaolo D J. 1992. Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. Earth Planet. Sci. Lett., 109: 11～23

Richter F M. 1988. A major change in the thermal state of the Earth at the Arehean-Proterozoic boundary: consequences for the nature and preservation of continental lithosphere. J. Petrol. Spec. Vol., 39～52

Richter F M, DePaolo D J. 1987. Numerical models for diagenesis and the Neogene Sr isotope evolution of seawater from DSDP Site 590B. Earth Planet. Sci. Lett., 83:27～38

Richter F M, Ribe N M. 1979. On the importance of advection in determining the local isotopic composition of the mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 43: 212～222

Ringwood A E. 1982. Phase transformations and differentiation in subducted lithosphere: implications for mantle dynamics, basalt petrogenesis, and crustal evolution. J. Geol., 90:611～643

Ringwood A E. 1979. Composition and origin of the Earth. In: McElhinny M W (Ed.). The Earth: its Origin, Structure and Evolution. Academic Press, 1～58

Roddick J C, Chapman H J. 1991. $^{207}Pb^{*}/^{206}Pb^{*}$ dating by zircon evaporation: mechanism of Pb loss. EOS., 72:531 (abstract)

Roddick J C, Loveridge W D, Parrish R R. 1987. Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 66:11～121

Rogers G, Dempster T J, Bluck B J et al. 1989. A high precision U-Pb age for the Ben Vuirich granite: implications for the evolution of the Scottish Dalradian Supergroup. J. Geol. Soc. Lond., 146: 789～798

Rose H J, Jones G A. 1984. A new kind of radioactivity. Nature, 307:245～247

Rosholt J N, Bartel A J. 1969. Uranium, thorium and lead systematics in Granite Mountains, Wyoming. Earth Planet. Sci. Lett., 7: 14～17

Rosholt J N, Shields W R, Garner E L. 1963. Isotopic fractionation of uranium in sandstone. Science, 139:224～226

Rosholt J N, Emiliani C, Geiss J et al. 1961. Absolute dating of deep-sea cores by the $^{231}Pa/^{230}Th$ method. J. Geol. 69: 162～185

Ross J E, Aller L H. 1976. The chemical composition of the Sun. Science, 191: 1223～1229

Rundberg Y, Smalley P C. 1989. High-resolution dating of Cenozoic sediments from northern North Sea using $^{87}Sr/^{86}Sr$ stratigraphy. AAPG Bull., 73:298～308

Russ G P, Bazan J M, Date A R. 1987. Osmium isotopic ratio measurements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. Anal. Chem., 59:984～989

Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 1075～1090

Russell R D. 1972. Evolutionary model for lead isotopes in conformable ores and in ocean volcanics. Rev. Geophys Space

Phys., 10:529~549

Russell R D, Farquhar R M. 1960. Lead Isotopes in Geology. Interscience Pub., 243

Russell R D, Ahrens L H. 1957. Additional regularities among discordant lead-uranium ages. Geochim. Cosmochim. Acta, 11: 213~218

Russell R D. 1956. Lead isotopes as a key to the radioactivity of the Earth's mantle. Ann. N. Y. Acad. Sci., 62:435~448

Rutherford E. 1906. The production of helium from radium and the transformation of matter. In: Rutherford E. Radioactive Transformations. Yale Univ. Press, 187~193

Rutherford E, Soddy F. 1902. The radioactivity of thorium compounds II. The cause and nature of radioactivity. J. Chem. Soc. Lond., 81: 837~860

Sackett W M. 1966. Manganese nodules: thorium-230: protoactinium-231 ratios. Science, 154: 646~647

Sackett W M. 1964. Measured deposition rates of marine sediments and implications for accumulation rates of extraterrestrial dust. Ann. N. Y. Acad. Sci., 119: 339~346

Sackett W M. 1960. The protoactinium-231 content of ocean water and sediments. Science, 132: 1761~1762

Sakai H, Des Marais D J, Ueda A et al. 1984. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur in ocean-floor basalts. Geochim. Cosmochim. Acta, 48:2433~2442

Salters V J, Hart S R. 1991. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: the Hf-isotope connection. Earth Planet. Sci. Lett., 104:364~380

Salters V J, Hart S R. 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. Nature, 342:420~422

Samson S D, McClelland W C, Patchett P J et al. 1989. Evidence from neodymium isotopes for mantle contributions to Phanerozoic crustal genesis in the Canadian Cordillera. Nature, 337:705~709

Santschi P H, Li Y H, Adler D M et al. 1983. The relative mobility of natural (Th, Pb and Po) and fallout (Pu, Am, Cs) radionuclides in the coastal marine environment: results from model ecosystems (MERL) and Narragansett Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 201~210

Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. Nature, 373:234~236

Sarda P, Standacher T, Allegre C J et al. 1993. Cosmogenic neon and helium at Reunion: measurement of erosion rate. Earth Planet. Sci. Lett., 119:405~417

Sarda P, Staudacher T, Allegre C J. 1988. Neon isotopes in submarine basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 91: 73~88

Sarda P, Staudacher T, Allegre C J. 1985. $^{40}Ar/^{36}Ar$ in MORB glasses: constraints on atmosphere and mantle evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 72:357~375

Sato J, Hirose T. 1981. Half-life of ^{138}La. Radiochem. Radioanal. Lett., 46:145~152

Scharer U. 1984. The effect of initial ^{230}Th disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case, Himalaya. Earth Planet. Sci. Lett., 67: 191~204

Scharer U, Xu R H, Allegre C J. 1984. U-Pb geochronology of Gangdese (Transhimalaya) plutonismin the Zhasa-Xigaze region, Tibet. Earth Planet. Sci. Lett., 69:311~320

Scharer U, Allegre C J. 1982. Uranium-lead system in fragments of a single zircon grain. Nature, 295:585~587

Schilling J-G, Noe Nygaard A. 1974. Faeroe-Iceland plume; rare-earth evidence. Earth Planet. Sci. Lett., 24: 1~14

Schilling J-G. 1973. Iceland mantle plume: geochemical study of Reykjanes Ridge. Nature, 242: 565~571

Schoeninger M J, DeNiro M J. 1984. Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. Geochim. Cosmochim. Acta, 48:625~639

Scholten J C, Botz R, Mangini A, Paetsch H et al. 1990. High resolution $^{230}Th_{ex}$ stratigraphy of sediments from high-latitude areas (Norwegian Sea, Fram Strait). Earth Planet. Sci. Lett., 101:54~62

Schreiner G D L. 1958. Comparison of the Rb-87/Sr-87 age of the Red granite of the Bushveld complex from measurements on the total rock and separated mineral fractions. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 245: 112~117

Schwarcz H P, Blackwell B. 1991. Archaeological applications. In: Ivanovich M, Harmon R S (Eds.). Uranium Series Dise-

quilibrium Applications to Environmental Problems. 2nd Edn. Oxford Univ. Press, 513～ 552
Schwarcz H P. 1989. Uranium series dating of Quaternary deposits. Quat. Int., 1: 7～17
Schwarcz H P, Latham A G. 1989. Dirty calcites. 1. Uranium-series dating of contaminated calcite using leachates alone. Chem. Geol. (Isot Geosci. Section), 80: 35～43
Schwarcz H P, Blackwell B. 1985. Dating methods of Pleistocene deposits and their problems: II. Uranium series disequilibrium dating. Geosci. Can. Reprt., 2: 9～17
Schwarez H P, Skoflek I. 1982. New dates for the Tata, Hungary archaeological site. Nature, 295: 590～591
Schwarez H P, Agyei E K, McMullen C C. 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. Earth Planet. Sci. Lett., 6:1～5
Schwartzman D W. 1973. Argon degassing models of the Earth. Nature Phys. Sci., 245:20～21
Scott M R. 1968. Thorium and uranium concentrations and isotope ratios in river sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 4: 245～252
Seeger P A, Fowler W A, Clayton D D. 1965. Nucleosynthesis of heavy elements by neutron capture. Astrophys. J. Supp., 11: 121～166
Shackleton N J, Opdyke N D. 1973. Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of an equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 and 10^6 year time scale. Quat. Res., 3:39～55
Sharpe M R. 1985. Strontium isotope evidence for preserved density stratification in the main zone of the Bushveld Complex, South Africa. Nature, 316: 119～126
Shearer P M, Masters T G. 1992. Global mapping of topography on the 660 km discontinuity. Nature, 355:791～796
Sheldon W R, Kern J W. 1972. Atmospheric helium and geomagnetic field reversals. J. Geophys. Res., 77: 6194～6201
Shen C D, Beer J, Liu T S et al. 1992. ^{10}Be in Chinese loess. Earth Planet. Sci. Lett., 109: 169～177
Sheppard S M F, Epstein S. 1970. D/H and ^{18}O/^{16}O ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. Earth planet. Sci. Lett., 9:232～239
Sheppard S M F, Nielsen R L, Taylor H P. 1969. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. Econ. Geol., 64:755～777
Shimizu H, Tanaka T, Masuda A. 1984. Meteoritic ^{138}Ce/^{142}Ce ratio and its evolution. Nature, 307: 251～252
Shirahata H, Elias R W, Patterson C C et al. 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. Geochim. Cosmochim. Acta, 44:149～162
Shirey S B, Carlson R W. 1991. The Re-Os isotopic system: new applications in geochemistry at DTM. Carneg. Inst. Wash. Yearbook, 90: 58～71
Shlyakhter A I. 1976. Direct test of the constancy of fundamental nuclear constants. Nature, 264: 340
Shaw H F, Wasserburg G J. 1985. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:503～518
Sigmarsson O, Condomines M, Morris J D et al. 1990. Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean arc magmas. Nature, 346: 163～165
Silk E C H, Barnes R S. 1959. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. Phil. Mag., 4:970～972
Silver L T, Deutsch S. 1963. Uranium-lead isotopic variations in zircons: a case study. J. Geol., 71: 721～758
Simpson J A. 1951. Neutrons produced in the atmosphere by cosmic radiations. Phys. Rev., 83: 1175～1188
Smith C B. 1983. Pb, Sr and Nd isotopic evidence for sources of southern African kimberlites. Nature, 304: 51～54
Smith P E, Evensen N M, York D. 1993. First successful ^{40}Ar/^{39}Ar dating of glauconies: argon recoil in single grains of cryptocrystalline material. Geology, 21:41～44
Smith P E, Farquhar R M, Hancock R G. 1991. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite. Earth Planet. Sci. Lett., 105:474～491
Smith P E, Farquhar R M. 1989. Direct dating of Phanerozoic sediments by the ^{238}U-^{206}Pb method. Nature, 341:518～521
Smith A D, Ludden J N. 1989. Nd isotopic evolution of the Precambrian mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 93:14～22
Smith A G, Hurley A M, Briden J C. 1981. Phanerozoic Paleocontinental World Maps. Cambridge University Press, 101

Smith S P, Reynolds J H. 1981. Excess ^{129}Xe in a terrestrial sample as measured in a pristine system. Earth Planet. Sci. Lett., 54:236～238

Spivack A, You C-F, Smith H J. 1993. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. Nature, 363:149～151

Spivack A, Edmond J M. 1987. Boron isotope exchange between seawater and oceanic crust. Geochim. Cosmochim. Acta, 51:1033～1044

Spooner E T C. 1976. The strontium isotopic composition of seawater, and seawater-oceanic crust interaction. Earth Planet. Sci. Lett., 31: 167～174

Stacey J S, Kramers J D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett., 26:207～221

Stanton R L, Russell R D. 1959. Anomalous leads and the emplacement of lead sulphide ores. Econ. Geol., 54:588～607

Staudacher T, Sarda P, Allegre C J. 1990. Noble gas systematics of Reunion Island, Indian Ocean. Chem. Geol., 89:1～17

Staudacher T, Sarda P, Richardson S H et al. 1989. Noble gases in basalt glasses from a Mid-Atlantic Ridge topographic high at 14°N: geodynamic consequences. Earth Planet. Sci. Lett., 96: 119～133

Staudacher T, Allegre C J. 1988. Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. Earth Planet. Sci. Lett., 89: 173～183

Staudacher T. 1987. Upper mantle origin for Harding County well gases. Nature, 325: 605～607

Staudacher T, Kurz M D, Allegre C J. 1986. New noble-gas data on glass samples from Loihi Seamount and Hualalai and on dunite samples from Loihi and Reunion Island. Chem. Geol., 56: 193～205

Staudacher T, Allegre C J. 1982. Terrestrial xenology. Earth Planet. Sci. Lett., 60: 389～406

Staudigel H, Park K-H, Pringle M et al. 1991. The longevity of the South Pacific isotopic and thermal anomaly. Earth Planet. Sci. Lett., 102: 24～44

Staudigel H, Doyle P, Zindler A. 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. Earth Planet. Sci. Lett., 76:45～56

Steiger R H, Jager E. 1977. IUGS Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo-and cosmo-chronology. Earth Planet. Sci. Lett., 36:359～362

Stensland G J, Brown L, Klein J et al. 1983. Beryllium-10 in rain. EOS., 64: 283 (abstract)

Stevenson R K, Patchett P J. 1990. Implications for the evolution of continental crust from Hf isotope systematics of Archean detrital zircons. Geochim. Cosmochim. Acta, 54:1683～1697

Stille P, Clauer N. 1986. Sm-Nd isochron-age and provenance of the argillites of the Gunflint Iron Formation in Ontario, Canada. Geochim. Cosmochim. Acta, 50:1141～1146

Stone J, Hutcheon I D, Epstein S, Wasserburg G J. 1991. Correlated Si isotope anomalies and large ^{13}C enrichments in a family of exotic SiC grains. Earth Planet Sci. Lett., 107:570～581

Stordal M C, Wasserburg G J. 1986. Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. Earth Planet. Sci. Lett., 77:259～272

Storzer D, Wagner G A. 1982. The application of fission track dating in stratigraphy: a critical review. In: Odin G S (Ed.). Numerical Dating in Stratigraphy. Wiley, 199～221

Storzer D, Poupeau G. 1973. Ages plateaux de mineraux et verres par la methode des traces de fission. C. R. Acad. Sci. Paris, 276: 137～139

Storzer D, Wagner G A. 1969. Correction of thermally lowered fission track ages of tektites. Earth Planet. Sci. Lett., 5: 463～468

Strutt R J. 1906. On the distribution of radium in the Earth's crust, and on the Earth's internal heat. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 77:472～488

Stuiver M, Braziunas T F, Becker B et al. 1991. Climatic, solar, oceanic and geomagnetic influences on late-glacial and Holocene atmospheric $^{14}C/^{12}C$ change. Quat. Res., 35: 1～24

Stuiver M, Pearson G W. 1986. High-precision radiocarbon time-scale calibration from the present to 500 BC. In: Stuiver M, Kra R S (Eds). Calibration Issue, 12th International Radiocarbon Conference. Radiocarbon, 28:805～838

Stuiver M, Quay P D. 1981. Atmospheric ^{14}C changes resulting from fossil fuel CO_2 release and cosmic-ray flux variability. Earth Planet. Sci. Lett., 53: 349～362

Stuiver M. 1965. Carbon-14 content of 18th and 19th century wood: variations correlated with sunspot activity. Science, 149: 533～534

Stuiver M. 1961. Variations in radiocarbon concentration and sunspot activity. J. Geophys. Res., 66: 273～276

Suess H E. 1970. Bristecone-pine calibration of the radiocarbon time-scale 5200 B. C. to the present. In: Olsson I U (Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 303～311

Suess H E, Strahm C. 1970. The Neolithic of Auvemier, Switzerland. Antiquity, 44: 91～99

Suess H E. 1965. Secular variations of the cosmic-ray-produced carbon 14 in the atmosphere and their interpretations. J. Geophys. Res., 70: 5937～5952

Suess H E. 1955. Radiocarbon concentrations in modern wood. Science, 122:415～417

Sun S S. 1985. Ocean islands-plums or plumes? Nature, 316:103～104

Sun S S. 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A, 297:409～445

Sun S S, Hanson G N. 1975. Evolution of the mantle: geochemical evidence from alkali basalt. Geology, 3:297～302

Sun S S, Tatsumoto M, Schilling J-G. 1975. Mantle plume mixing along the Reykjanes ridge axis: lead isotopic evidence. Science, 190:143～147

Suzuki K, Lu Q, Shimizu H et al. 1993. Reliable Re-Os age for molybdenite. Geochim. Cosmochim. Acta, 57:1625～1628

Tanaka S, Inoue T. 1979. ^{10}Be dating of North Pacific sediment cores up to 2.5 million years B. P. Earth Planet. Sci. Lett., 45:181～187

Tanaka T, Masuda A. 1982. The La-Ce geochronometer: a new dating method. Nature, 300: 515～518

Tanaka T, Shimizu H, Kawata Y et al. 1988. Reply to: Dickin A P. 1988. Mantle and crustal Ce/Nd isotope systematics. Nature, 333: 403～404

Tanaka T, Shimizu H, Kawata Y et al. 1987. Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. Nature, 327: 113～117

Tanaka T, Usui A, Masuda A. 1986. Oceanic Ce and continental Nd: multiple sources of REE in oceanic ferromanganese nodules. Terra Cognita., 6: 114 (abstract)

Tatsumoto M. Nakamura Y. 1991. Dupal anomaly in the Sea of Japan: Pb, Nd, and Sr isotopic variations at the eastern Eurasian continental margin. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:3697～3708

Tatsumoto M. 1988. U, Th and Pb abundances in Hawaiian xenoliths. Conf. Origin of the Earth. Lunar Planet. Inst., 89～90

Tatsumoto M, Unruh D M, Patchett P J. 1981. U-Pb and Lu-Hf systematics of Antarctic meteorites. Nat. Inst. Polar Res. Tokyo

Tatsumoto M. 1978. Isotopic composition of lead in oceanic basalt and its implication to mantle evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 38: 63～87

Tatsumoto M, Knight R J, Allegre C J. 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead 207 to lead 206. Science, 180: 1279～1283

Tatsumoto M. 1966. Genetic relations of oceanic basalts as indicated by lead isotopes. Science, 153: 1094～1101

Tauber H. 1970. The Scandinavian varve chronology and ^{14}C dating. In: Olsson I U (Ed.). Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Proc. 12th Nobel Symp. Wiley, 173～196

Taylor H P. 1980. The effects of assimilation of country rocks by magmas on $^{18}O/^{16}O$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ systematics in igneous rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 47: 243～54

Taylor H P, Silver L T. 1978. Oxygen isotope relationships in plutonic igneous rocks of the Peninsula Ranges Batholith, southern and Baja California. US Geol. Surv. Open File Rep., 79-701: 423～426

Taylor H P, Sheppard S M F. 1986. Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotopic systematics. In: Valley J W ,Taylor H P, O'Neil eds Taylor P N, Jones N W, Moorbath S. 1984. Isotopic assessment of relative contributions

from crust and mantle sources to the magma genesis of Precambrian granitoid rocks. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A, 310: 605～625

Taylor P N, Moorbath S, Goodwill R et al. 1980. Crustal contamination as an indicator of the extent of Early Archean continental crust: Pb isotopic evidence from the Late Archean gneisses of West Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1437～1453

Taylor P N. 1975. An early Precambrian age for migmatitic gneisses from Vikan i Bo, Vesteralen, North Norway. Earth Planet. Sci. Lett., 27: 35～42

Taylor R E. 1987. Radiocarbon Dating, an Archaeological Perspective. Academic Press, 212

Taylor S R McLennan S N, McCulloch M T. 1983. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. Geochim. Cosmochim. Acta, 47:1897～1905

Tera F, Brown L, Morris J et al. 1986. Sediment incorporation in island-arc magmas: inferences from ^{10}Be. Geochim. Cosmochim. Acta, 50:535～550

Tera F, Wasserburg G J. 1974. U-Th-Pb systematics on lunar rocks and inferences about lunar evolution and the age of the Moon. Proc. 5th Lunar Set Conf. (Supp. 5), Geochim. Cosmochim. Acta, 2: 1571～1599

Tera F, Wasserburg G J. 1973. A response to a comment on U-Pb systematics in lunar basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 19: 213～217

Thellier E O. 1941. Sur la verification d'une methode pennettant de determiner l'intensite du champ magnetique terrestre dans ie passe. Compte Rendu Acad. Sci. Paris, 212:281

Thirlwall M F. 1991a. High-precision multicollector isotopic analysis of low levels of Nd as oxide. Chem Geol. (Isot. Geosci. Section), 94: 13～22

Thirlwall M F. 1991b, Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analyses. Chem Geol. (Isot. Geosci. Section), 94: 85～104

Thirlwall M F, Jones N W. 1983. Isotope geochemistry and contamination mechanisms of Tertiary lavas from Skye, northwest Scotland. In: Hawkesworth C J, Norry M J (Eds.). Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, 186～208

Thirlwall M F. 1982. A triple-filament method for rapid and precise analysis of rare-earth elements by isotope dilution. Chem. Geol., 35:155～166

Thomson W (Lord Kelvin). 1899. The age of the earth as an abode fitted for life. Phil. Mag., 47:66～90

Thompson R N. 1982. Magmatism of the British Tertiary Volcanic Province. Scott. J. Geol., 18: 49～107

Thurber D L, Broecker W S, Blanchard R L et al. 1965. Uranium-series ages of Pacific atoll coral. Science, 149:55～58

Titterington D M, Halliday A N. 1979. On the fitting of parallel isochrons and the method of maximum likelihood. Chem. Geol., 26: 183～195

Tilton G R. 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. J. Geophys. Res., 65: 2933～2945

Todt W, Cliff R A, Hanser A et al. 1984. ^{202}Pb + ^{205}'Pb double spike for lead isotopic analysis. Terra Cognita., 4: 209 (abstract)

Tolstikhin I N, Mamyrin B A, Khabarin L V et al. 1974. Isotopic composition of helium in ultrabasic xenoliths from volcanic rocks of Kamchatka. Earth Planet. Sci. Lett., 22:75～84

Tugarinov A I, Bibikova Y V. 1976. Evolution of the chemical composition of the Earth's crust. Geokhimiya, (8): 1151～1159

Turcotte D L, Oxburgh E R. 1967. Finite amplitude convective cells and continental drift. J. Fluid. Mech., 28:29～ 42

Turner G, Cadogan P H. 1974. Possible effects of ^{39}Ar recoil in ^{40}Ar/^{39}Ar dating. Proc. 5th Lunar Sci. Conf., 1601～1615

Turner G. 1972. ^{40}Ar-^{39}Ar age and cosmic ray irradiation history of the Apollo 15 anorthosite, 15415. Earth Planet. Sci. Lett., 14:169～175

Turner G. 1971a. Argon 40-argon 39 dating: the optimisation of irradiation parameters. Earth Planet. Sci. Lett., 10:227～234

Turner G. 1971b. ^{40}Ar/^{39}Ar ages from the lunar maria. Earth Planet. Sci. Lett., 11: 169～191

Turner G. 1969. Thermal histories of meteorites by the ^{39}Ar-^{40}Ar method. In: Millman P M (Ed.). Meteorite Research. Rei-

del., 407~417

Turner G. 1968. The distribution of potassium and argon in chondrites. In: Ahrens L H (Ed.). Origin and Distribution of the Elements. Pergamon, 387~397

Turner G, Miller J A, Grasty R L. 1966. Thermal hisiory of the Bruderheim meteorite. Earth Planet. Sci. Lett., 1:155~157

Turekian K K. 1964. Outgassing of argon and helium from the Earth. In: Brancazio P, Cameron A G W (Eds.). The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans. Wiley, 74~83

Urey H. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. (London), 1947:562~581

Uyeda S. 1982. Subduction zones: an introduction to comparative subductology. Tectonophys., 81:133~159

Uyeda S, Kanamori H. 1979. Back-arc opening and the mode of subduction. J. Geophys. Res., 84: 1049~1061

Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, et al. 1991. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta, 55:2901~2910

Vidal P, Dosso L. 1978. Core formation: catastrophic or continuous? Sr and Pb isotope geochemistry constraints. Geophys. Res. Lett., 5:169~172

van Breemen O, Davidson A, Loveridge W D et al. 1986. U-Pb zircon geochronology of Grenville tectonites, granulites and igneous precursors, Parry Sound, Ontario. In: Moore J M, Davidson A, Baer A J (Eds.). The Greenville Province. Geol. Assoc. Canada Spec. Pap., 31:191~207

van Eysinga F W B. 1975. Geological Time Table. (3rd Edn). Elsevier

van Hinte J E. 1976. A Cretaceous time scale. Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull., 60: 498~516

Vance D, O'Nions R K. 1990. Isotopic chronometry of zoned garnets: growth kinetics and metamorphic histories. Earth Planet. Sci. Lett., 97: 227~240

Veeh H H, Burnett W C. 1982. Carbonate and phosphate sediments. In: Ivanovich M, Harmon R S. (Eds.). Uranium Series Disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford Univ. Press, 459~480

Veizer J, Compston W. 1976. $^{87}Sr/^{86}Sr$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 905~914

Veizer J, Compston W. 1974. $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of seawater during the Phanerozoic. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 1461~1484

Verschure R H, Andriessen P A M, Boelrijk N A I M et al. 1980. On the thermal stability of Rb-Sr and K-Ar biotite systems: evidence from co-existing Sveco-norwegian (ca. 870 Ma) and Caledonian (ca. 400 Ma) biotites in S. W. Norway. Contrib. Mineral. Petrol., 74: 245~252

Vincent E A. 1960. Analysis by gravimetric and volumetric methods, flame photometry, colorimetry and related techniques. In: Smales A A, Wager L R (Eds.). Methods in Geochemistry, 33~80

Volkening J, Walczyk T, Heumann K G. 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Proc., 105:147~159

Wagner G A, Hejl E. 1991. Apatite fission-track age-spectrum based on projected track-length analysis. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 87: 1~9

Wagner G A, Gleadow A J W, Fitzgerald P G. 1989. The significance of the partial annealing zone in apatite fission-track analysis: projected track length measurements and uplift chronology of the Transantarctic Mountains. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 79: 295~305

Wagner G A. 1988. Apatite fission-track geochrono-thermometer to 60℃: projected length studies. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 72:145~153

Wagner G A. 1978. Archaeological applications of fission-track dating. Nucl. Track. Det., 2:51~63

Wagner G A, Reimer G M, Jager E. 1977. Cooling ages derived by apatite fission-track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: the uplift and cooling history of the Central Alps. Mem. Inst. Geol. Min. Univ. Padova, 30: 1~27

Wagner G A, Reimer G M. 1972. Fission-track tectonics: the tectonic interpretation of fission track apatite ages. Earth Planet. Sci. Lett., 14: 263~268

Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. 1991. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS). Fres. J. Anal. Chem., 341:537~541

Walter R C. 1989. Application and limitation of fission-track geochronology to Quaternary tephras. Quat. Int., 1: 35~46

Walker R J, Morgan J W, Naldrett A J et al. 1991. Re-Os isotopic systematics of Ni-Cu sulfide ores, Sudbury Igneous Complex, Ontario: evidence for a major crustal component. Earth Planet. Sci. Lett., 105: 416~429

Walker R J, Carlson R W, Shirey S B et al. 1989a. Os, Sr, Nd, and Pb isotope systematics of southern African peridotite xenoliths: implications for the chemical evolution of subcontinental mantle. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:1583~1595

Walker R J, Shirey S B, Hanson G N et al. 1989b. Re-Os, Rb-Sr, and O isotopic systematics of the Archean Kolar schist belt, Kamataka, India. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 3005~3013

Walker R J, Morgan J W. 1989. Rhenium-osmium isotope systematics of carbonaceous chondrites. Science, 243:519~522

Walker R J, Shirey S B, Stecher O. 1988. Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario. Earth Planet. Set Lett., 87:1~12

Walker R J, Fassett J D. 1986. Isotopic measurement of sub-nanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. Anal. Chem., 58:2923~2927

Walter R C. 1989. Application and limitation of fission-track geochronology to Quarternary tephras. Quart. Int., 1:35~46

Wang Y, Cerling C E, McFadden B J. 1994. Fossile horse teeth and carbon isotopes: new evidence for Cenozoic dietary, habitat, and ecosystem changes in North America. Paleogeogr. Paleoclim. Plaeoecol., 107:269~279

Wanke H, Konig H. 1959. Eine neue methode zur Kalium-Argo-Alterbestimmung und ihre Anwendung auf Steinmeteorite. Z. Natur., 14a: 860~866

Wasserburg G J, Jacobsen S B, DePaolo D J et al. 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 2311~2323

Wasserburg G J, Papanastassiou D A, Sanz H G. 1969. Initial strontium for a chondrite and the determination of a metamorphism or formation interval. Earth Planet. Sci. Lett., 7: 33~43

Watson E B, Harrison T M. 1983. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. Earth Planet. Sci. Lett., 64: 295~304

Weaver B L. 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. Earth Planet. Sci. Lett., 104:381~397

Weinberg S. 1977. The First Three Minutes. Andre Deutsch., 190

Weis D, Frey F A, Leyrit H et al. 1993. Kerguelen Archipelago revisited: geochemical and iso-topic study of the Southeast Province lavas. Earth Planet. Sci. Lett., 118:101~119

Wernicke R S, Lippolt H J. 1993. Botryoidal hematite from the Schwarzwald (Germany): heterogeneous uranium distributions and their bearing on the helium dating method. Earth Planet. Sci. Lett., 114: 287~300

Wendlandt R F, Mysen B O. 1980. Melting phase relations of natural peridotite + CO_2 as a function of degree of partial melting at 15 and 30 kbar. Amer. Mineral., 65:37~44

Wendt J I, Wendt I, Tuttas D. 1993. Determination of U-Pb ages of zircons by direct measurement of the $^{210}Pb/^{206}Pb$ ratio. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 106: 467~474

Wendt I, Carl C, Habfast K et al. 1991. Complete Pb/U analysis of unspiked samples by measuring Pb isotopes only. Earth Planet. Sci. Lett., 107:618~624

Wendt I, Carl C. 1991. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 86:275~285

Wendt I. 1984. A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. Isot. Geosci., 2: 1~12

West G F. 1980. Formation of continental crust. In: Strangway D W (Ed.). The Continental Crust and its Mineral Deposits. Geol. Assoc. Canada Spec. Pap., 8: 117~ 148

Wetherill G W, Davis G L, Lee-Hu C. 1968. Rb-Sr measurements on whole rocks and separated minerals from the Baltimore

Gneiss, Maryland. Geol. Soc. Amer. Bull., 79:757～762
Wetherill G W. 1956a. An interpretation of the Rhodesia and Witwatersrand age patterns. Geochim. Cosmochim. Acta, 9: 290～292
Wetherill G W. 1956b. Discordant uranium-lead ages. Trans. Amer. Geophys. Union, 37: 320～327
Wetherill G W. 1954. Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive materials. Phys. Rev., 96:679～683
Wetherill G W. 1953. Spontaneous fission yields from uranium and thorium. Phys. Rev., 82:907～912
Whitehouse M. 1990. Isotopic evolution of the southern Outer Hebridean Lewisian gneiss complex: constraints on Late Archean source regions and the generation of transposed Pb-Pb palaeoisochrons. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section). 86:1～20
White A J R, Chappell B W. 1988. Some supracrustal(S-type) granites of the Lachlan Fold Belt. Trans. Roy. Soc. Edin.: Earth Sci., 79: 169～181
White W M. 2000. Geochemistry. www.geo.cornell.edu/geology/ classes, 701
White W M. 1993a. $^{238}U/^{204}Pb$ in MORB and open system evolution of the depleted mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 115: 211～226
White W M. 1993b. Isotopes and a smoking gun. Nature, 362:791～792
White W M, Dupre B. 1986. Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: isotopic and trace element constraints. J. Geophys. Res., 91: 5927～5941
White W M. 1985. Sources of oceanic basalts: radiogenic isotopic evidence. Geology, 13: 115～118
White W M, Dupre B, Vidal P. 1985. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge-Demerara Plain region, Atlantic Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 49:1875～1886
White W M, Patchett P J. 1984. Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. Earth Planet. Sci. Lett., 67: 167～185
White W M, Hofmann A W. 1982. Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. Nature, 296: 821～825
White W M. 1981. In: European Colloquium of Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology VII, meeting abstract
White W M, Tapia M D M, Schilling, J-G. 1979. The petrology and geochemistry of the Azores islands. Contrib. Mineral. Petrol., 69: 201～213
White W M, Schilling J-G, Hart S R. 1976. Evidence for the Azores mantle plume from strontium isotope geochemistry of the Central North Atlantic. Nature, 263:659～663
Whitehouse M J. 1988. Granulite facies Nd-isotopic homogenisation in the Lewisian complex of northwest Scotland. Nature, 331:705～707
Wickman F E. 1948. Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. J. Geol., 56: 61～66
Williams I S, Compston W, Black L P et al. 1984. Unsupported radiogenic Pb in zircon: a cause of anomalously high Pb-Pb, U-Pb and Th-Pb ages. Contrib. Mineral. Petrol., 88: 322～327
Williams H R, Stott G M, Thurston P C et al. 1992. Tectonic evolution of Ontario: summary and synthesis. In: Thurston P C, Williams H R, Sutcliffe R H et al. (Eds.). Geology of Ontario. Ontario Geol. Surv. Spec. Vol., 4:1255～1332
Winograd I J. 1990. Dating sea level in caves: comment. Nature, 343:217～218
Winograd I J, Coplen T B, Landwehr J M et al. 1992. Continuous 500000 year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. Science, 258:284～287
Wolfli W. 1987. Advances in accelerator mass spectrometry. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 29:1～13
Woodhead J D, Greenwood P, Hannon R S et al. 1993. Oxygen isotope evidence for recycled crust in the source of EM-type ocean island basalts. Nature, 362: 809～813
Wright N, Layer P W, York D. 1991. New insights into thermal history from single grain $^{40}Ar/^{39}Ar$ analysis of biotite. Earth Planet. Sci. Lett., 104: 70～79
Wust G. 1924. Florida und Antilenstrom. Veroffentl. Inst. Meeresh. Univ. Berlin, 12:1～48

Wyllie P J. 1984. Constraints imposed by experimental petrology on possible and impossible magma sources and products. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 310: 439～456

Yin Q Z, Jagoutz E, Verhovskiy A B et al. 1993. ^{187}Os-^{186}Os and ^{187}Os-^{188}Os method of dating: an introduction. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 4119～4128

Yiou F, Raisbeck G M, Bourles D et al. 1985. ^{10}Be in ice at Vostok Antarctica during the last climatic cycle. Nature, 316: 616～617

Yokoyama Y, Nguyen H V. 1980. Direct and non-destructive dating of marine sediments, manganese nodules, and corals by high resolution γ-ray spectrometry. In: Goldberg E D, Horibe Y, Saruhashi K (Eds.). Isotope Marine Chemistry. Uchida Rokkaku. Ch., 14

Yokoyama Y, Guichard F, Reyss J L. 1978. Oceanic residence times of dissolved beryllium and aluminium deduced from cosmogenic tracers ^{10}Be and ^{26}Al. Science, 201:1016～1017

York D. 1984. Cooling histories from $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra: implications for Precambrian plate tectonics. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 12: 383～409

York D. 1978. A formula describing both magnetic and isotopic blocking temperatures. Earth Planet. Sci. Lett., 39:89～93

York D, Hall C M, Yanase Y et al. 1981. $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of terrestrial minerals with a continuous laser. Geophys. Res. Lett., 8: 1136～1138

York D. 1969. Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. Earth Planet. Sci. Lett., 5:320～324

York D. 1967. The best isochron. Earth Planet. Sci. Lett., 2: 479～482

York D. 1966. Least-squares fitting of a straight line. Can. J. Phys., 44:1079～1086

You C F, Lee T, Li Y H. 1989. The partition of Be between soil and water. Chem. Geol., 77:105～118

You C F. 1994. Comment on "Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications" by M. Chaussidon and A. Jambon. Earth Planet. Sci. Lett., 128:727～730

Yurtsever Y, Gat J R. 1981. Atmospheric waters. In: Stable isotope hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle, IAEA. Vienna, 103～142

Zadnik M G, Smith C B, Ott U et al. 1987. Crushing of a terrestrial diamond: 3He/4He higher than solar meteorites. Meteoritics, 22:541～542

Zartman R E, Doe B R. 1981. Plumbotectonics-the model. Tectonophys., 75: 135～162

Zartman R E, Haines S M. 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs-a case for bi-directional transport. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 1327～1339

Zhang Z, Ma G, Lee H. 1984. The chronometric age of the Sinian-Cambrian boundary in the Yangtze Platform, China. Geol. Mag., 121: 175～178

Zheng, Y. F. (1989). Influences of the nature of the initial Rb-Sr system on isochron validity. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section), 80:1～16

Zindler A. 1982. Nd and Sr isotopic studies of komatiites and related rocks. In: Arndt N T, Nisbet E G (Eds.). Komatites. George Alien and Unwin., 399～420

Zindler A, Hart S R. 1986. Chemical geodynamics. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 14:493～571

Zindler A, Jagontz E, Goldstein, S. 1982. Nd, Sr and Pb isotopic systematics in a three-component mantle: a new perspective. Nature, 298: 519～523

Zindler A, Staudigel H, Batiza R. 1984. Isotope and trace element geochemistry of young Pacific seamounts: Implications for the scale of upper mantle heterogeneity. Earth Planet. Sci. Lett.,70:175～195